

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

Fakulta bezpečnostního inženýrství

Autoreferát disertační práce

Ing. Zdeňka Kaličáková

Ostrava 2016

Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava

17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba

Fakulta bezpečnostního inženýrství

Laboratoř výzkumu a managementu rizik

Strategie zjišťování expozice nechtěně vznikajícím částicím o nanorozměrech.

Autoreferát disertační práce

pro získání akademického titulu „doktor“, ve zkratce „Ph.D.“

Autor:	Ing. Zdeňka Kaličáková
Školitel:	prof. RNDr. Pavel Danihelka, CSc.
Studijní program:	Požární ochrana a průmyslová bezpečnost
Studijní obor:	Požární ochrana a bezpečnost

Ostrava, 1. června 2016

Abstract

KALIČÁKOVÁ, Zdeňka. Exploration strategy for exposure of nanoparticles that originate accidentally. Ostrava, 2015. Dissertation thesis. VSB - Technical University of Ostrava, Faculty of Safety Engineering. Supervisor: prof. RNDr. Pavel Danihelka, CSc.

This dissertation thesis deals with the strategies of sampling of nanoparticles from ambient and working environment and includes several screening measurements. Above all, this thesis is all focused on screening of ambient environment and working environment with contamination originating from welding fumes, biomass combustion and abrasion of brake pads. Based on the measurements, it has been figured out the strategies of measurements. In the process of solving the dissertation thesis, there were used theoretical and empirical scientific methods such as scientific literature analytic review, field measurement, experiment with modelling physico-chemical processes of particles release.

The aim of this work was to determine a strategy for sampling to characterize unintentionally produced nanoparticles as well as principles of assessment of exposure in working and living environment.

Based on research result, several schemes were developed which have to help the goal achievement. Generated solutions provide options to select quickly the appropriate method of performance measurement.

Keywords: nanoparticles, management, health risk, ambient air, workplace

Poděkování

Touto cestou bych ráda poděkovala především školiteli prof. RNDr. Pavlu Danihelkovi, CSc., za odborné vedení při vypracování této disertační práce a za cenné rady a připomínky. Mé poděkování patří zejména doktorandovi Ing. Vladimíru Mičkovi. A samozřejmě bych chtěla poděkovat svým rodičům a příteli za podporu a trpělivost při mém studiu.

Obsah

TEORETICKÁ ČÁST	6
1.0 ÚVOD DO PROBLEMATIKY NANOČÁSTIC	6
1.1 DEFINICE NANOČÁSTIC	6
PRAKTICKÁ ČÁST	8
1.2 ZÁKLADNÍ KLÍČ K DETERMINACI STRATEGIE.....	9
1.3 MĚŘENÍ PRO PŘÍMÉ STANOVENÍ EXPOZICE (PRACOVNÍ PROSTŘEDÍ)	11
1.3.1 Strategie měření.....	11
1.3.2 Měření – svářečské dýmy.....	13
1.4 KONTAMINACE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ – VZORKOVÁNÍ IMISÍ	14
1.4.1 Strategie měření.....	14
1.4.2 Měření – volné ovzduší.....	16
1.5 EMISNÍ FAKTORY BODOVÉHO ZDROJE – MALÉHO SPALOVACÍHO ZAŘÍZENÍ.....	17
1.5.1 Strategie měření.....	17
1.5.2 Měření - Malá spalovací zařízení.....	19
1.6 CHARAKTERIZACE NOVÉHO ZDROJE S DIFUZNÍMI EMISEMI	20
1.6.1 Strategie měření.....	22
1.6.2 Měření - Simulace emisí na testovacím dynamometru frikčních vlastností automobilových brzdových destiček Link M2800.....	24
2.0 VYHODNOCENÍ	26
2.1 SVÁŘEČSKÉ DÝMY	26
2.2 VOLNÉ OVZDUŠÍ	27
2.3 EMISE Z MALÝCH SPALOVACÍCH ZDROJŮ	29
2.4 EMISE Z BRZDOVÝCH DESTIČEK	30
ZÁVĚR.....	32
SEZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH CITACÍ.....	34
SEZNAM VLASTNÍCH PRACÍ.....	39

PŘEDMLUVA

S nanočásticemi se setkáváme odnepaměti, ať už jako důsledkem z lidské činnosti nebo z přírodních procesů. Nanočástice představují určitá rizika, která podle některých odborníků mohou být velká a nepředvídatelná. Jedná se o rizika spojená s poškozením lidského zdraví nebo o rizika pro životní prostředí

Jak se již v minulosti ukázalo, neměly by se rizika z neznámých látek podceňovat, příkladem jsou dioxiny. Odezva na dioxiny se může objevit již při velice nízkých koncentracích. Naopak nemusí být i při koncentracích vyšších. Částice v nanoformě mohou mít velký přínos, který je však rovněž doprovázen možnými environmentálními a zdravotními riziky.

Měl by se tedy podporovat princip předběžné opatrnosti, který vyzývá k tomu, aby byla očekávána možná škoda i v nejistých případech a byla provedena všechna dostupná opatření pro snížení potenciálních rizik.

Je málo informací o vztahu mezi specifickou expozicí nanočástic a jejich vlivem na zdraví. Bez existujících omezení, legislativy nařizující definovat rizika spojená s expozicí nanomateriálů a doporučení pro bezpečnou manipulaci se však pro zajištění bezpečného rozvoje neobejdeme. Problémem ve vztahu ke zdraví a znečištění životního prostředí nanočásticemi je nedostupnost údajů o jejich množství, distribučním rozdělení, velikosti povrchu, složení povrchu apod. Měřicí technika je finančně náročná, rovněž není standardizován způsob měření a přípustné koncentrace ve vztahu k člověku a životnímu prostředí.

Jelikož neexistuje způsob odběru vzorku pro nanočástice v životním prostředí a nedostatečně je popsána v pracovním prostředí, proto se disertační práce zabývá principy zjišťování expozice v pracovním a životním prostředí.

TEORETICKÁ ČÁST

1.0 Úvod do problematiky nanočástic

Rozvoj nanotechnologií vede k častějšímu a intenzivnějšímu používání nanomateriálů a tím i k vyšší pravděpodobnosti výskytu škodlivých jevů způsobených nanomateriály rozptýlenými v ovzduší. Avšak nejen ty nanočástice, které se vyrábějí záměrně, mohou představovat rizika pro lidské zdraví, ale také ty neúmyslně vyráběné, které vznikají jako vedlejší, nechtěný produkt při různých antropogenních činnostech. Nanočástice obecně mají větší povrch a tím jsou i reaktivnější než částice o větších rozměrech. Na jejich povrchu mohou kondenzovat toxické látky, např. polycyklické aromatické uhlovodíky při spalování nebo být vázány kovy. Mohou se také snadno dostat do ovzduší ve formě aerosolů a setrvávat po dlouhou dobu v ovzduší, nebo mohou být exportovány na velké vzdálenosti. Existence materiálu ve formě nanočástic zvyšuje jejich nebezpečnost jak z hlediska fyzikálně chemických vlastností, tak z hlediska zhoršení zdraví vlivem toxických účinků. Doposud existuje relativně málo informací o vztahu mezi specifickou expozicí nanočástic a jejich vlivem na zdraví a rovněž neexistuje platná legislativa pro hodnocení účinků expozice nanočástic v životním a pracovním prostředí [16][17].

1.1 Definice nanočástic

V současnosti neexistuje jednoznačná definice nanočástic. Pro ukázkou uvedeme několik definic:

1. Dle **ISO/TS 27687:2008** – nanoobjekt se všemi třemi vnějšími rozměry v řádu nanometrů (1 nm – 100 nm)[13].
2. Dle **Evropské komise 696/2011** je nanomateriál přírodní materiál, materiál vzniklý jako vedlejší produkt nebo materiál vyrobený, obsahující částice v nesloučeném stavu nebo jako agregát či aglomerát, ve kterém je 50% nebo více částic ve velikostním rozdělení jednoho nebo více vnějších rozměrů v rozmezí velikostí 1 nm – 100 nm[5].
3. Podle **Karla Kloudy** „jsou nanočástice tuhé látky, které mají alespoň jeden rozměr menší než 100 nm. Pokud splňují nanočástice tuto podmínku, mohou být izometrické (všechny tři rozměry jsou pod 100 nm), dále mohou mít vlásečnicovitý tvar (mají dva rozměry pod 100 nm) nebo mají tvar vrstev (jeden jejich rozměr je pod 100 nm)“ [15].

-
4. **Krajská hygienická stanice se sídlem v Ostravě** definuje nanočástice takto:
„jsou charakterizovány velikostí od cca 1 nm do cca 100 nm alespoň v jednom směru ($1 \leq 10^{-9}$ až $1 \leq 10^{-7}$ m – pro ilustraci, rozměry jednotlivých atomů jsou řádově 10^{-10} m) a určitým prostorovým uspořádáním, mohou vytvářet nanodrátky, nanotrubice, nanokompozity, keramické nebo jiné tenké filmy nebo vrstvy“[24].
5. Podle **O. Preininga** mají nanočástice vlastnosti, které jsou přechodem mezi vlastnostmi velkých těles a vlastnostmi atomů/molekul, což je dáno poměrem počtu atomů/molekul na povrchu vůči jejich počtu uvnitř částice (uplatňují se však i další efekty jako např. teplotní excitace). Jednoduchý výpočet říká, že největší podíl atomů na povrchu – více jak 40 % – mají nanometrické částice s velikostí ≤ 5 nm [30].

PRAKTICKÁ ČÁST

V této části práce byly vyvinuty strategie měření a veškerý postup výzkumu, začínající u odběrů a monitoringu vzorků, rovněž tak vlastní měření. Je popsán základní klíč k determinaci strategie a z něj vyplývající konkrétní strategie.

Konkrétní strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech je vytvořena pro několik typických situací:

1. Přímé stanovení expozice v pracovním prostředí
2. Monitorování životního prostředí
3. Zjišťování emisních faktorů bodového zdroje
4. Charakterizace nového zdroje s difuzními emisemi

Rizika zdravotních účinků v důsledku expozice nanočásticím mohou vzniknout individuálně nebo populačně. Pro měření bylo vybráno přímo prostředí, v němž dochází k expozici, tedy volné (venkovní) ovzduší a také pracovní prostředí. Ve volném ovzduší se prováděl monitoring pro posouzení vlivu na populaci. V pracovním prostředí byl monitoring zaměřen na jednotlivce a na kontaminaci v jeho dýchací zóně. V pracovním prostředí byl vybrán proces sváření. Svářečské dýmy představují významný faktor při hodnocení zdravotního rizika souvisejícího s profesionální inhalační expozicí poletavým aerosolům. S ohledem na jejich genezi a jejich vlastnosti uplatňující se při následném šíření v pracovním ovzduší, významný podíl částic proniká do dýchací zóny svářečů, navzdory všem moderním technickým opatřením směřujícím k omezení expozice osob[9].

Poté se screening zaměřil na zdroje kontaminace. Zdroji mohou být např. mechanické a termické procesy; mezi mechanické patří otěry při brzdných procesech a mezi termické procesy patří spalování tuhých paliv v malých spalovacích zařízeních. Simulace emisí nanočástic z brzdných procesů na dynamometru byly vybrány z důvodu prvních experimentálních výzkumů v Evropě. Spalování tuhých paliv v malých spalovacích zařízeních bylo vybráno neboť odběry nanočástic jsou při těchto spalovacích zkouškách ojedinělé v Evropě. U těchto všech procesů byly naměřeny nanočástice.

Na základě provedených screeningových měření byla zpracována strategie měření. Strategie byly vytvořeny na základě několika norem pro pevné částice pro jednotlivé případy.

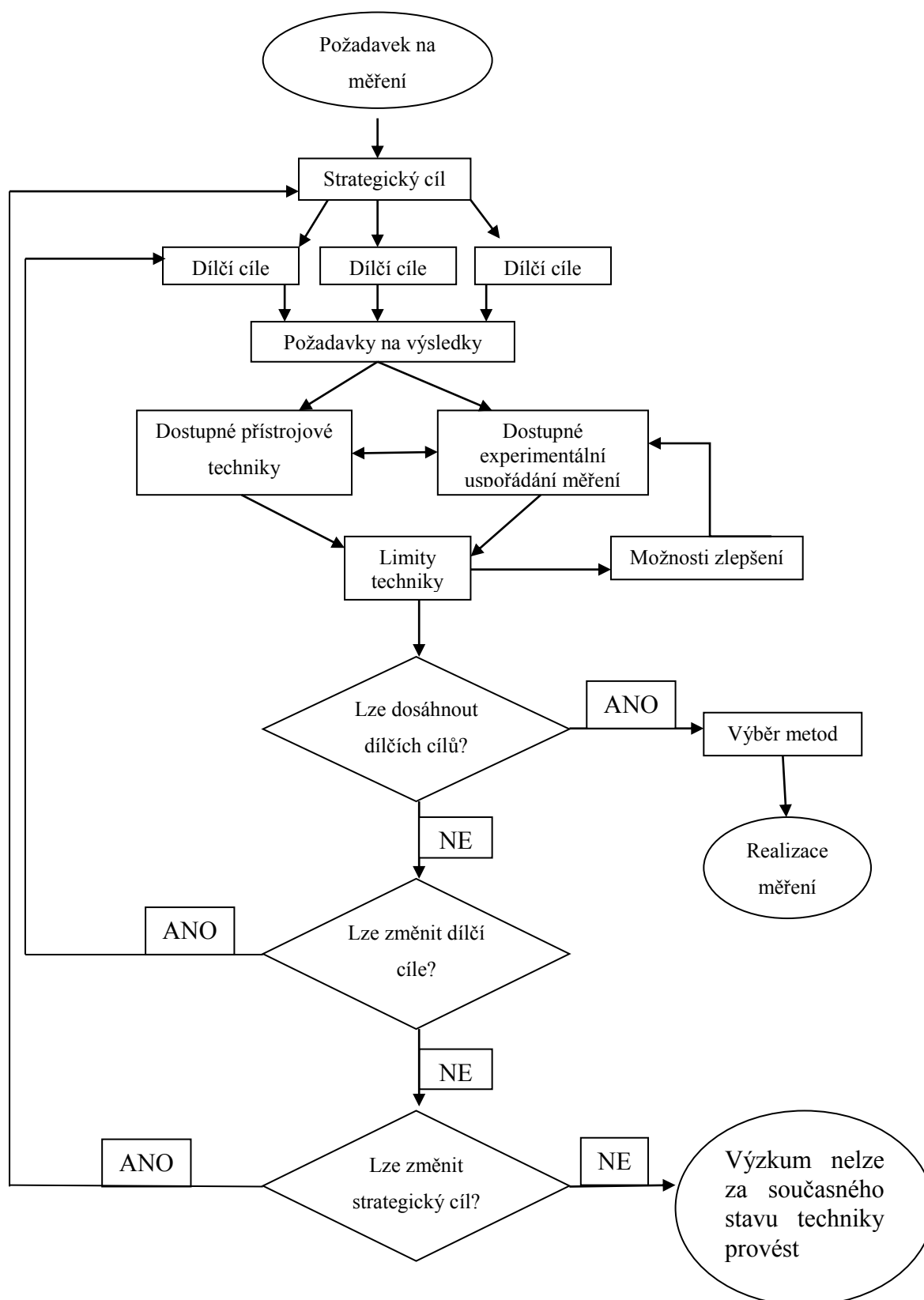
Po prostudování odborné literatury byl vybrán pojem strategie na rozdíl od taktiky, která se ve spojení s měřením příliš nepoužívá.

1.2 Základní klíč k determinaci strategie

Předstupeň ke zvolení vhodné strategie je specifikovat požadavek na měření (viz obr 1), aby bylo možné posuzovat v našem případě expozici, prvním krokem je stanovení strategického cíle[10]. Obecně platí, že strategie měření může být popsána jako rámec pro výběr relevantních úvah spojených s kampaní měření. Cíle měřících kampaní mohou být různé a mohou zahrnovat průzkum expozice a charakterizaci nanočástic. Skutečná strategie měření by měla být navržena tak, aby byla v souladu se stanovenými cíli. Proto je třeba harmonizovat strategii s ohledem na konkrétní cíle měření, které mohou být různé[2]. Tedy strategický cíl by měl jasně stanovit cíl výzkumu. Strategické postupy vyžadují, aby bylo rozhodnuto kdy, kde, co, a jak bude vzorkováno či monitorováno, po jakou dobu bude probíhat měření, kolik vzorků bude odebíráno, a čím bude vzorkováno, jak uchovávat vzorky a jakými metodami budou vyhodnocovány získané hodnoty a tyto cíle označujeme za dílčí cíle. Abychom mohli dílčí cíle naplnit, musíme určit, jaké jsou požadavky na výsledky měření. Měření vychází z dostupných přístrojových technik a dostupných způsobů měření, avšak musíme brát v potaz i jistá omezení, které přístroje i způsob měření mají. Tyto rozsahy nás limitují a musíme jim měření přizpůsobovat. V případě, kdy zjistíme, že vznikly omezení, buďto nejme schopni provést zadaný způsob měření či nemáme dostupné přístrojové techniky vhodné k stanovenému účelu měření, musíme, zajisti možnost zlepšení.

Pokud lze dosáhnout dílčích cílů vybereme vhodné metody k jejich dosažení a realizujeme měření. Důležitým prvkem v rozvoji strategie odběru vzorků a monitoringu nanočástic je tedy výběr vhodné metody monitorování a odběru vzorků[26]. Obecných strategií měření nanočástic v pracovním prostředí je několik, avšak nejsou dostatečně detailní, nebo jsou neúplné a jedná se jen o rámcová opatření a návrhy. Strategie pro posouzení expozice ve volném ovzduší a rutinní monitorování nanočástic jsou minimální nebo vůbec neexistují. Což je důvodem, proč by měly být strategie pro posouzení expozice na pracovišti a životním prostředí zpracovány a respektovány odbornou veřejností[4].

V případě že nelze dosáhnout dílčích cílů, musíme je znovu nadefinovat. Pokud to však není možné, musíme změnit strategický cíl. V případě, kdy nepomohla ani změna strategického cíle, nastane případ, kdy nelze výzkum realizovat.



Obrázek 1 : Schéma základního klíče k determinaci strategií (Autor)

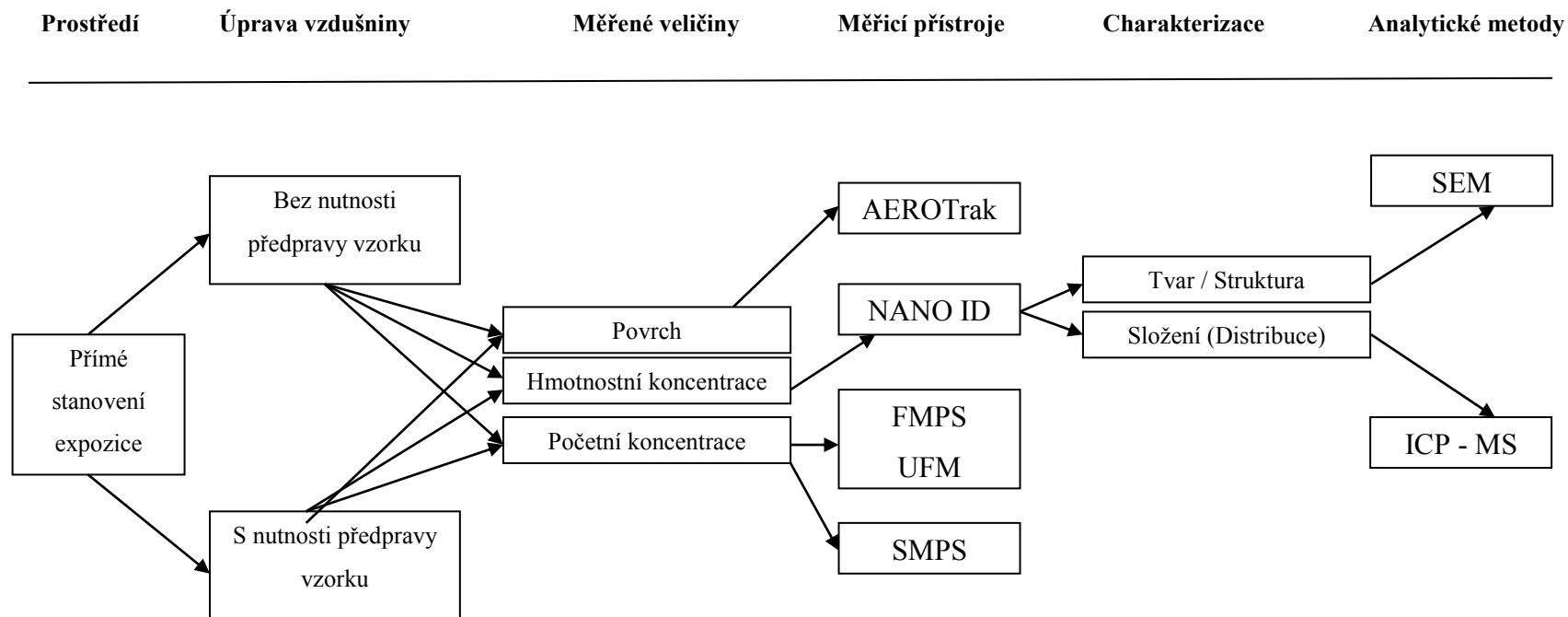
1.3 Měření pro přímé stanovení expozice (pracovní prostředí)

Ve významné míře bývá člověk exponován částicím v pracovním prostředí. Takové působení označujeme jako profesionální expozici. K ní může docházet všude, kde se částice vyrábějí nebo vznikají, při jejich přepravě, zpracování nebo využívání v dalších pracovních procesech.

1.3.1 Strategie měření

Na obrázku 2 je graficky znázorněna strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech pro přímé stanovení expozice (pracovní prostředí).

Obrázek 2: Strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech pro přímé stanovení expozice (pracovní prostředí) (autor).



Legenda

FMPS – Fast mobility particle sizer spectrometer

UFM – Ultrafine particle monitor

SMPS – Scanning mobility particle sizer spectrometer

SEM – Skenovací elektronový mikroskop

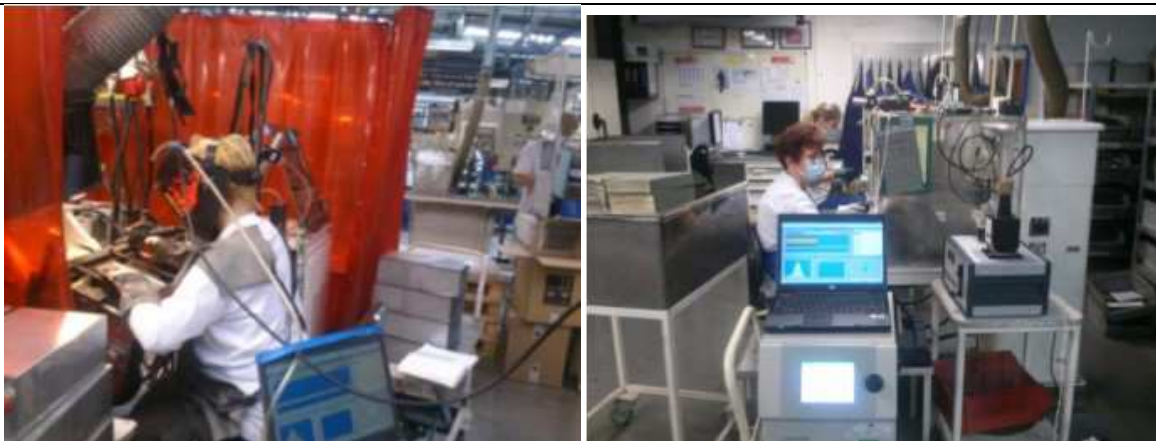
ICP – MS – Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem

1.3.2 Měření – svářečské dýmy

Expozice **svářečským dýmům** může způsobit významné zdravotní dopady. S ohledem na genezi svářečských dýmů a jejich vlastnosti, uplatňující se při následném šíření v pracovním ovzduší, proniká významný podíl částic do dýchací zóny svářečů, navzdory všem moderním technickým opatřením, směřujícím k omezení expozice osob, jako jsou např. využití prostředků izolace emisí od prostoru obsluhy, odsávání místně aplikované k bodovému zdroji dýmů a používání osobních ochranných prostředků. Ani tato bezpečnostní opatření a ochranné prostředky nezaručí 100% ochranu svářečů před nežádoucí expozicí. Ta je při srovnání s expozicí jinými aerosoly relativně závažnější, neboť z hlediska velikosti částic se u dýmů, vznikajících při svařování, jedná o částice o velikosti téměř výhradně respirabilní, tzn. schopné pronikat do alveolární části dýchacího traktu [14].

Měření bylo provedeno na vybraných pracovních místech (viz obr. 3) výrobce Ni-Cd akumulátorů, a to při svařování záporných desek a svařování nerezových obalů článků akumulátorů. Vzorky ovzduší pro následný odhad expoziční dávky byly odebrány z hlediska prostorového uspořádání standardním způsobem v dýchací zóně sedících pracovníků, byl proveden odběr respirabilní frakce aerosolu pro gravimetrické zhodnocení a monitoring početní koncentrace částic a velikostní distribuce částic spektrometrem – počítačem částic se sekundovou odezvou. Pro měření početní koncentrace a distribuce částic byl používán Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer (měřicí rozsah 5,6 nm až 560 nm), pro vzorkování přístroj Nano-ID Select s frakcionací aerosolu do 12 frakcí v rozmezí velikosti částic 2 nm – 35 μm ; charakterizace chemického složení odebraných frakčních podílů je prováděna technikou ICP-MS. Frakcionace aerosolu s přesným stanovením kovů metodou ICP-MS ve 12 velikostních frakcích aerosolu odebraných vzorkovačem Nano ID select je podkladem pro zpřesnění odhadu majoritního podílu kovů v jednotlivých frakcích pro následný výpočet expoziční dávky pomocí ICRP modelu.

.



Obrázek 3: Vlevo: Pracoviště svařování nerezových obalů akumulátoru: MIG svařování, ochranná atmosféra argon 100%, 1mm svařovací drát; Vpravo: Pracoviště svařování desky akumulátoru záporné a kladné: TIG svařování, wolframové elektrody, ochranná atmosféra argon 100%, odporové bodování (V. Mička)

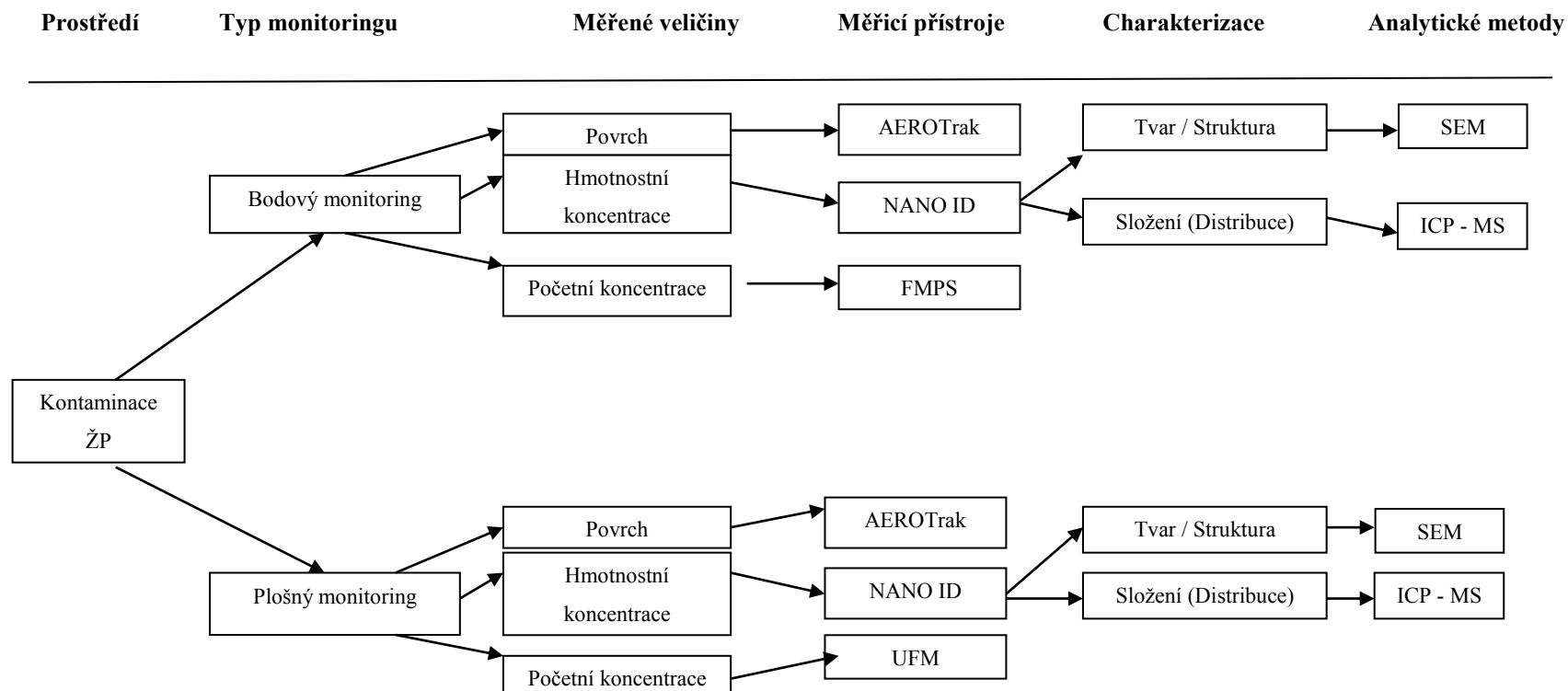
1.4 Kontaminace životního prostředí – vzorkování imisí

Vlastnosti životního prostředí významně ovlivňují kvalitu života člověka. Posuzování vývoje stavu životního prostředí vychází z průběžného monitorování jednotlivých složek životního prostředí. Jednou z nejvíce sledovaných složek je ovzduší. Znečištěné ovzduší patří k základním ekologickým problémům, ovlivňuje nejen životní prostředí, ale i zdraví obyvatel. Ačkoliv v 90. letech došlo k značnému zlepšení kvality ovzduší v České republice, počátkem třetího tisíciletí se v souvislosti s rozvojem průmyslu a nárůstem dopravy situace začala opět zhoršovat. Největším zdrojem znečištění ovzduší v městských aglomeracích jsou silniční doprava, lokální topeniště a také průmyslové výroby[23]. Měření může být indikační, může se měřit časový průběh na vybraných místech nebo plošný monitoring.

1.4.1 Strategie měření

Na obrázku 4 je graficky znázorněna strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech pro měření imisí v kontaminovaném životním prostředí.

Obrázek 4: Strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech pro kontaminace životního prostředí (autor).



Legenda

FMPS – Fast mobility particle sizer spectrometer

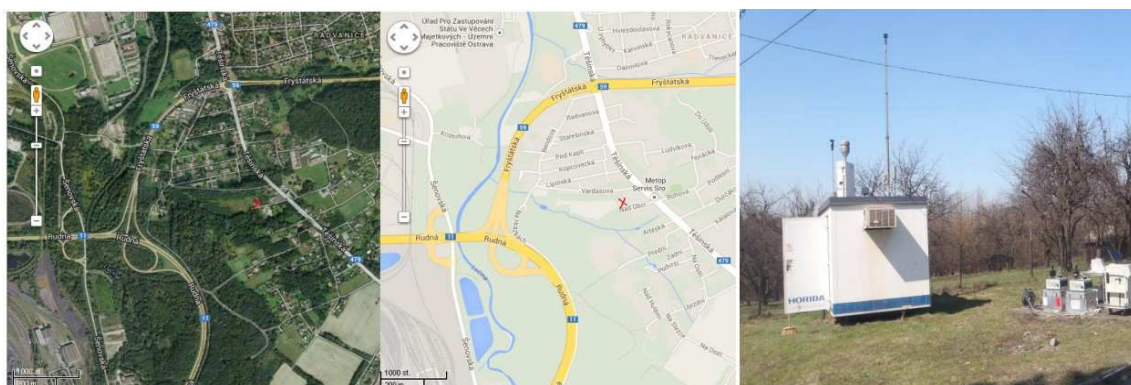
UFM – Ultrafine particle monitor

SEM – Skenovací elektronový mikroskop

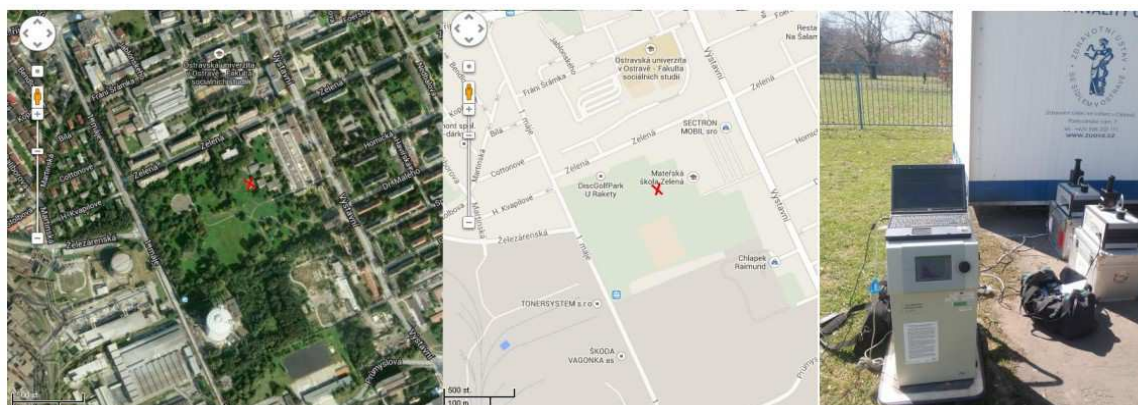
ICP – MS – Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem

1.4.2 Měření – volné ovzduší

Pro měření a monitoring volného ovzduší byly vybrány lokality podle umístění monitorovacích stanic ZÚO (viz obr. 5, obr. 6). Připojení ke zdroji elektrické energie, přítomnost průmyslových znečišťovatelů, přítomnost dopravy a přítomnost lokálních topenišť byly faktory, které ovlivnily výběr lokality. Ze stávajících čtyř aktivních stanic byly pro měření vybrány dvě. První odběrové místo bylo zvoleno v Ostravě - Mariánských Horách, zástupci městské oblasti bez lokálních topenišť se silniční dopravou. Jako druhé odběrové místo byla vybrána Ostrava - Radvanice, která je okrajovou oblastí a v jejíž blízkosti se nacházejí jak lokální topeniště, tak i průmysloví znečišťovatelé.



Obrázek 5: Obecná a letecká mapa Ostrava - Radvanice a foto s Horibou (autor).



Obrázek 6: Obecná a letecká mapa Ostrava - Mariánské Hory (autor).

Byly vybrány vhodné dostupné měřicí techniky, a to Sampler Nano-ID select 005, Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer se na odběrová místa přivázeli a Ultrafine particle monitor byl zabudován v Horibě. Byla zvolena měřicí strategie, která vycházela z umístění

odběrových míst a ze zvolených měřících technik. Postup vzorkování a aktivního odběru vzorku byl konzultován s odborníky působícími na ZÚ Ostrava. Měření částic v ovzduší bylo prováděno 5 měsíců v roce vždy jednou měsíčně po dobu přibližně jedné hodiny a to přístroji FMPS a NANO ID a byla snaha zachytit nepříznivé rozptylové podmínky. UPF monitor byl využit na časový průběh velikostní distribuce částic.

V případě ultrajemné frakce se data získávala aktivním odběrem vzorků anebo gravimetrickým stanovením částic. Hmotnost aerosolů na filtru byla určena na základě rozdílu hmotnosti filtru před a po skončení vzorkování. Vážení nosného média bylo provedeno v klimatizované váhově a byla použita váha Explorer OHAUS. Hmotnostní koncentrace atmosférického aerosolu frakce prachových částic (PM_{10} , $PM_{2,5}$, PM_1) byly obdrženy ze Zdravotního ústavu Ostrava, tato data byla naměřena na shodných stanicích, na kterých probíhal tento výzkum.

1.5 Emisní faktory bodového zdroje – malého spalovacího zařízení

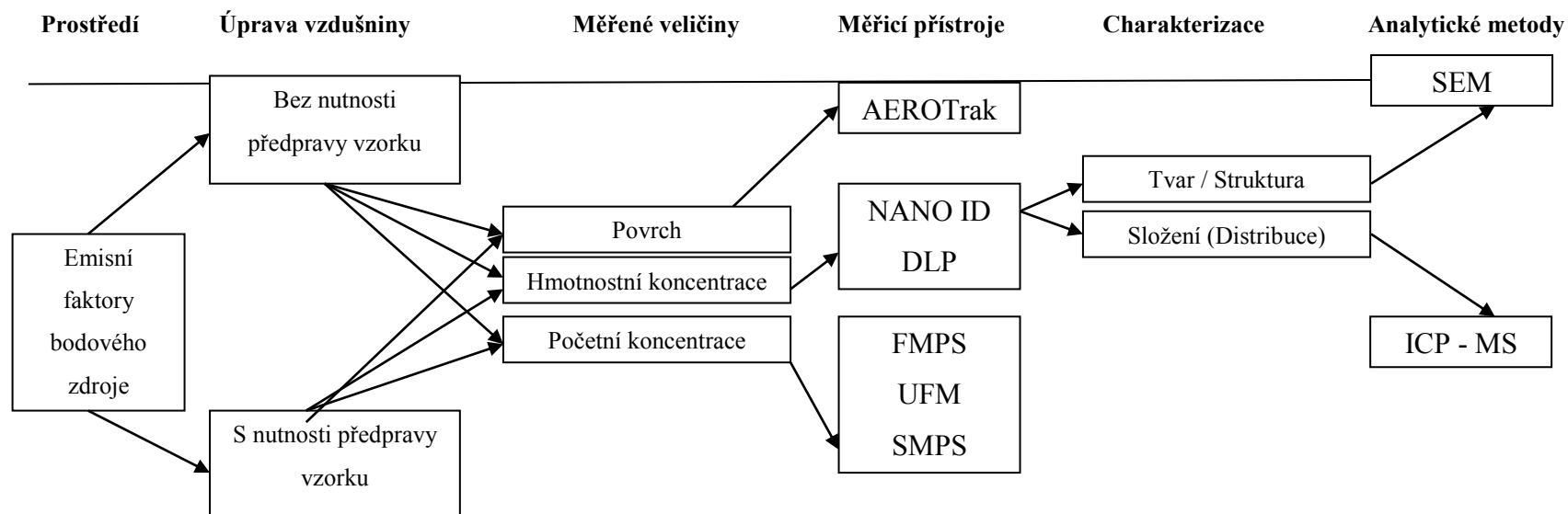
Jedním z hlavních zdrojů, znečišťujících ovzduší jsou **malá spalovací zařízení**. Zhruba 570 tisíc domácností v ČR používá pro vytápění uhlí a 150 tisíc domácností používá pro vytápění dřevo. Z dlouhodobých pozorování imisí se prokazuje jejich nárůst v topné sezóně [18][25]. Složení a množství prachu z malých spalovacích zařízení se odvíjí od typu spalovaného materiálu, typu spalovacího zařízení, kvality obsluhy a údržby zařízení a spalínových cest. Ale ať už se spaluje cokoliv, významnou znečišťující látkou, která vzniká spalováním tuhých paliv, je prach [11].

Roční bilance emisí ukazují, že podíl malých zdrojů na celkovém znečištění ovzduší (PAU, TZL) je překvapivě výrazný. Zpracované studie dokládají až 2/3 podíl malých zdrojů v případě polyaromatických uhlovodíků a cca 1/3 v případě tuhých částic. Emisní bilance většiny evropských států ukazují, že více než polovina do ovzduší vypuštěných dioxinů a furanů pochází z malých zdrojů [25].

1.5.1 Strategie měření

Na obrázku 7 je graficky znázorněna strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech pro charakterizaci zdroje.

Obrázek 7: Strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech pro charakterizaci zdroje (autor).



Legenda

FMPS – Fast mobility particle sizer spectrometer

UFM – Ultrafine particle monitor

SMPS – Scanning mobility particle sizer spectrometer

SEM – Skenovací elektronový mikroskop

ICP – MS – Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem

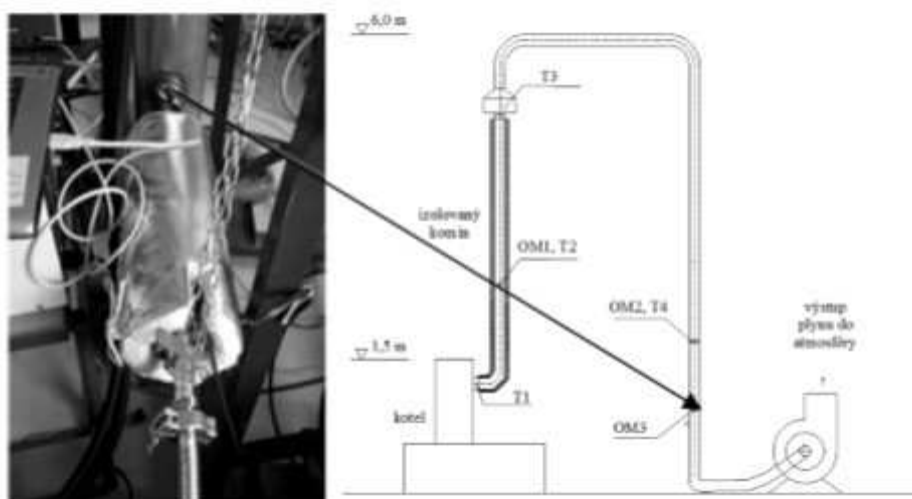
DLP – Dekati low pressure impactor

1.5.2 Měření - Malá spalovací zařízení

Experiment se týkal spalování odpadní biomasy v malých zařízeních. Pro experimentální výrobu briket byly použity vzorky listů pocházející ze čtyř různých druhů stromů: jírovec – kaštan (*Aesculus*), javor (*Acer*), jasan (*Fraxinus*) a ořech (*Juglans*) z lokalit Ostrava -Mariánské Hory a Hulváky. Samotná příprava vzorků pro energetické využití spočívala v sušení vlhkého listí, drcení na určité frakce a následné briketování. Pro spalování briket vyrobených z lisovaného listí bylo použito těchto typů spalovacích zařízení[22]:

Krbová kamna Romotop KK112D/AKU Pro první spalovací zkoušky byla zvolena bezroštová krbová kamna Romotop KK112D/AKU. Krbová kamna (dále také KK) jsou konstruována pro spalování kusového paliva (primárně dřeva) v periodických dávkách a jsou určena k vytápění prostoru, v němž jsou umístěna. Pro měření částic menších než $10\mu\text{m}(\text{PM}_{10})$ a nanočástic (částice menší než 100 nm) byl použit kaskádový nízkotlaký impaktor DLPI (Dekati low pressure impactor) od firmy DEKAT. Nízkotlaký kaskádový impaktor DLPI byl nainstalován do ředícího tunelu (v odběrném místě – obr. 8), kde probíhalo samotné měření jemných částic[22].

V případě ultrajemné frakce se data získávala aktivním odběrem vzorků anebo gravimetrickým stanovením částic. Hmotnost aerosolů na filtru byla určena na základě rozdílu hmotnosti filtru před a po skončení vzorkování. Vážení nosného média bylo provedeno v klimatizované váhově a byla použita váha Explorer OHAUS [22].



Obrázek 8: Kaskádový nízkotlaký impaktor DLPI v ředícím tunelu[22].

1.6 Charakterizace nového zdroje s difuzními emisemi

Dalším vybraným zdrojem nechtěně vznikajících nanočástic je otěr z brzdových destiček. Prováděné experimenty z otěru brzdových destiček ukázaly, že se do vzduchu dostávají částice menší než 100 nm. Jedná se tedy o typický problém bezpečnosti částic zvaných „incidental nanoparticles“ [20][21]. U těchto částic dochází k velmi pomalé sedimentaci submikronových frakcí, které setrvávají v ovzduší po dlouhou dobu a které významně přispívají ke znečištění ovzduší v oblastech s vysokou hustotou dopravy jako je Moravskoslezský kraj a mohou vstupovat do lidského organismu dýchacími cestami, což představuje potenciální zdravotní rizika [19]. Z tohoto důvodu se výrazně zvyšuje riziko vyplývající z inhalační expozice člověka těmto materiálům, na které mohou být navázány škodliviny, například těžké kovy. Při brzdných procesech jsou tedy vnášeny do životního prostředí kovy, které se uvolňují z brzdových destiček. Brzdové destičky se skládají ze železa, barya, mědi, hliníku, zinku, cínu, olova a dalších kovů [21]. Kovy nemohou být z životního prostředí odstraněny nebo degradovány. Ovlivnitelná je pouze kvantitativní složka jejich výskytu v životním prostředí, pokud je zdrojem antropogenní činnost. Škodlivé účinky těžkých kovů na lidské zdraví nelze jednoznačně klasifikovat po jednotlivých kovech, protože samy tyto kovy jsou součástí organismu [7]. Kovy ve formě nanočástic mohou v ovzduší setrvat poměrně dlouho a mohou se složkami životního prostředí dále transportovat [28]. Některé z těžkých kovů a jejich sloučeniny způsobují poruchy krvetvorby, poškození nervového systému či poruchy vnitřních orgánů [3].

První použití azbestu na brzdové obložení bylo v roce 1906. Azbest se začal masivně přidávat do brzdových destiček v 50. letech minulého století pro své dobré chemické a fyzikální vlastnosti, jako nehořlavost a do určité míry i žáruvzdornost. Také je velmi špatným tepelným vodičem a k jeho roztavení dochází až okolo teplot 1 100 °C u amfibolového azbestu a až 1 500 °C u serpentínového azbestu (porovnatelné s bodem tání oceli) [31].

Hlavním vstupem azbestu do těla je inhalace. Na rozdíl od nevláknitých částic je přirozené odstraňování vláknitých částic azbestu z plic málo účinné. Nebezpečnost azbestových vláken spočívá také ve schopnosti vláken rozbít se na menší vlákenka schopná pořezat tkáň. Azbest poškozuje hlavně dýchací soustavu a dále také kardiovaskulární, imunitní a gastrointestinální systém. Působení azbestu na lidský organismus může vyvolat azbestózu a fibrózu plic, zesílení pohrudnice a následně rakovinu plic, hrtanu, pohrudnice a pobřišnice [31].

Z několika studií je patrný negativní vliv azbestu na živé organismy, ale také proběhlo několik studií o vlivu azbestu na člověka s negativními vlivy na lidské zdraví. Informace o zdravotních účincích azbestu na lidi pochází především ze studií pojednávajících o případech, kdy byli lidé v minulosti vystaveni vysokým hodnotám azbestu na pracovišti[27], [1].

Počátkem 90. let minulého století byl azbest pro své negativní účinky na člověka zakázán (obecně) jako materiál vhodný pro brzdové destičky. Nyní je azbest nahrazován různými jinými materiály, ty však také mohou přinášet rizika a ukazuje se, že jak množstvím, tak typem emitovaných nanočástic se různé materiály brzdových destiček zásadně liší. Můžeme tady očekávat podobný trend některých materiálů, především kovů, které se přidávají do brzdových destiček, jako u azbestu. Až 35 % z automobilového brzdového obložení je emitováno jako částice s efektivitou v rozmezí od 4 do 200 mg/km silniční vzdálenosti a s rychlostí ukládání v závislosti na faktorech, jako je složení brzdových destiček, velikost vozidla, frekvence a intenzita brzdění, a teplota materiálu brzdové destičky. Typické prvky brzdových destiček jsou Ba, Cu, Fe, Mn, Ti, Zn [6], [29], [32].

Zájem o potenciální vliv těžkých kovů na lidské zdraví a na životní prostředí roste v posledních letech. Některé studie naznačují, že kovy z automobilů mají nepříznivé účinky na životní prostředí, ale nesmí se opomíjet také vliv z jiných zdrojů (např. výfukových plynů a opotřebení pneumatik). Jiné studie popisují účinky kovů z brzdových destiček na kvalitu vody [31].

Přestože je pro automobilovou dopravu charakteristické studovat emise z výfukových plynů a jejich dopady na životní prostředí, otěru z brzd se nepřisuzuje velká pozornost. Při procesu brzdění nastává termo-oxidační degradace organických látek přítomných v brzdovém obložení. Tento proces vede k tvorbě a uvolnění těkavých organických sloučenin (VOC). V otěru byly zaznamenány i semivolatilní polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH). Tyto těkavé produkty vznikající při otěru mohou negativně ovlivnit životní prostředí a měla by být těmto látkám věnována velká pozornost. Jsou to látky vykazující mutagenní[20], [21]. Uvolněné částice z otěru brzd mohou být kvalifikovány jako polétavý prach nebo menší částice. Velikosti otěrových částic leží v poměrně širokém intervalu od několika milimetrů až po jednotky nanometrů. Otěr brzd v automobilové dopravě obsahuje částice o velikosti mezi 10 nm a 20 μ m. Nejmenší částice o velikosti jednotek nanometrů mohou být snadno vdechnuty do dýchacích cest, což způsobuje nebezpečí oxidativního stresu a zánětu. Je prokázáno, že nanočástice, pokud jsou vdechnuty a dostanou se do organismu, jsou přenášeny

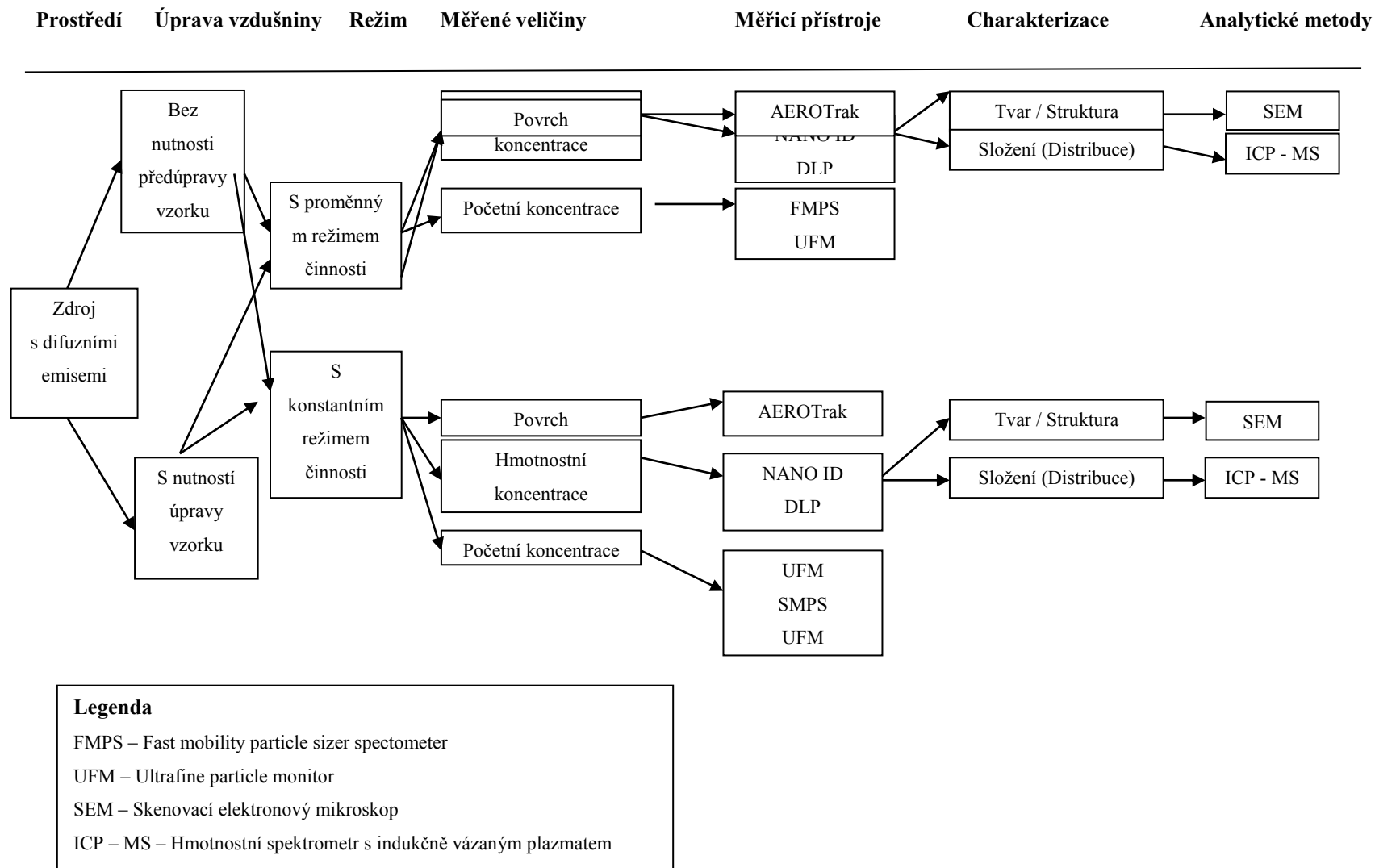
krví a odnášeny do cílových tkání jako jsou játra, ledviny a mozek. Vzhledem k malé velikosti nanočástic je jejich sedimentace velmi pomalá a při uvolnění do ovzduší mohou být tyto částice přepravovány tisíce kilometrů od zdroje.

Podle této strategie jsme provedli odběr a monitoring u otěru z brzdových destiček.

1.6.1 Strategie měření

Na obrázku 9 je graficky znázorněna strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech pro charakterizaci zdroje.

Obrázek 9: Strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech pro charakterizaci zdroje (autor).



1.6.2 Měření - Simulace emisí na testovacím dynamometru frikčních vlastností automobilových brzdových destiček Link M2800

Samotné měření proběhlo na testovacím dynamometru frikčních vlastností automobilových brzdových destiček a testovaly se dva druhy brzdových destiček a to nízkometalové a bezazbestové kompozity. Frikční kompozity s nízkým obsahem kovů, obsah kovové složky je u tohoto kompozitu v rozmezí 5 – 15%. Jsou složeny převážně z keramických vláken a dalších výplňových materiálů. Při brzdění vytvářejí méně hluku než jiné druhy frikčních kompozitů. Bezazbestové frikční kompozity (ozn. NAO z anglického Non-Asbestos Organic), obsah kovové složky je u tohoto typu kompozitu do 5%. NAO jsou vyrobené z organického materiálu, jako jsou vlákna, pryž, sklo, kevlar a také vysokoteplotní pryskyřice. Při brzdění nevzniká tolik hluku jako u jiných typů destiček, dochází však k rychlému opotřebení a vzniku většího množství prachu. Jsou bez obsahu kovové složky. Ty jsou vyrobeny převážně z organického vzorce směsi s malým množstvím mědi nebo oceli (Ocel je slitina železa, uhlíku a dalších legujících prvků jako jsou molybden, mangan, nikl, chrom, vanad a křemík) pro lepší přenos tepla a poskytují lepší brzdění. Vzhledem k přidanému kovu je obvyklé značné množství brzdového prachu a tyto destičky jsou často hlučné[8].

Při přípravě měření a při měření samotném je zapotřebí, kromě tvaru odběrového prostoru a rozmístění potenciálních zdrojů, vždy vzít v úvahu ventilaci, povahu a režim zdrojů měřených škodlivin, uživatele a jejich činnosti, typ a využití měřeného prostoru a mikroklimatické faktory (teplota a relativní vlhkost).

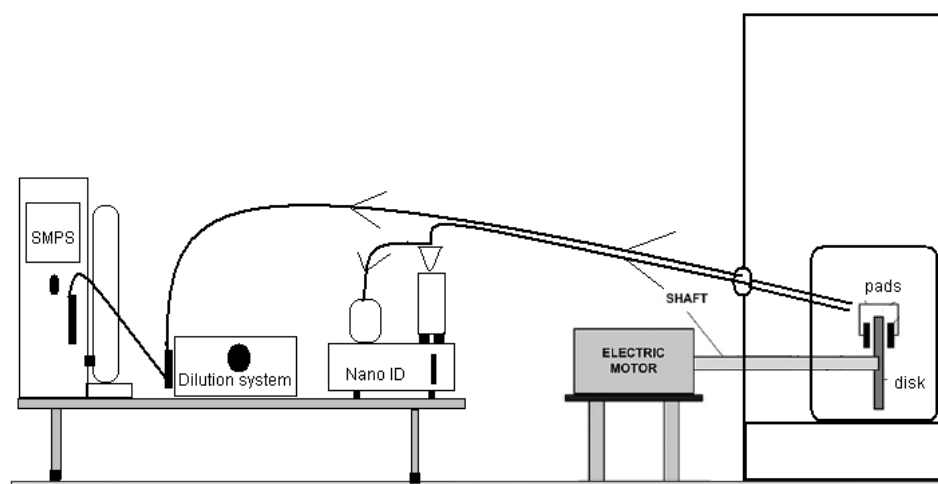
Dynamometr je umístěn v přízemních prostorech Centra nanotechnologií. V tomto prostoru jsou 3 okna. V dosahu není žádný potenciální zdroj, který by ovlivňoval měření. Před samotným měřením by měla být dle normy ČSN EN ISO 28439 změřena pozad'ová koncentrace v dynamometru před spuštěním brzdného cyklu.

Pro charakterizaci emisí z otěru brzdových destiček byly vybrány dva přístroje: NANO ID SELECT 005 (Naneum), který má potřebný vzorkovací rozsah (2 nm – 35 nm) a skenovací třídič pohyblivosti částic (SMPS 3936, TSI). V očekávaných nadlimitních koncentracích částic se použil ředící systém (Model 3332-100).

Pro měření početní koncentrace byl použit skenovací třídič pohyblivosti částic, který měří počet částic s jejich rozměrovým rozdělením od velikosti od 10 nm do 200 nm

s použitím detekce elektrické vodivosti. SMPSTM je technika, při které se početní koncentrace měří přímo za předpokladu, že tvar částic je kulový. Jestliže je předpokládána nadlimitní koncentrace uvolňovaných částic, je zapotřebí odebíraný vzorek ředit. Ředící faktor byl 100:1 a průtok ředičky je 1 litr/min. Na obrázku 10 je zakresleno umístění přístrojů.

Odebrané vzorky byly analyzovány metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Data se opět vyhodnotila pomocí modelu ICRP.

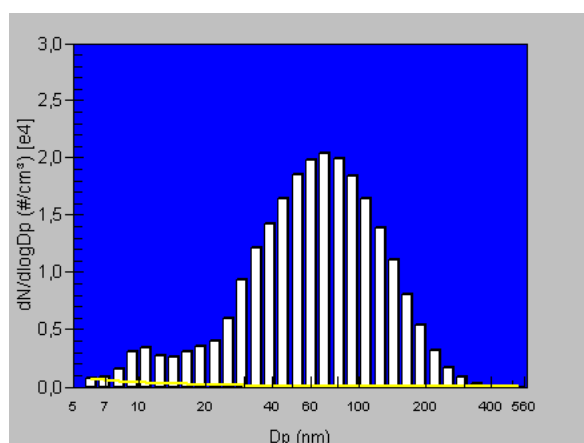


Obrázek 10: Schéma uspořádání experimentu (autor).

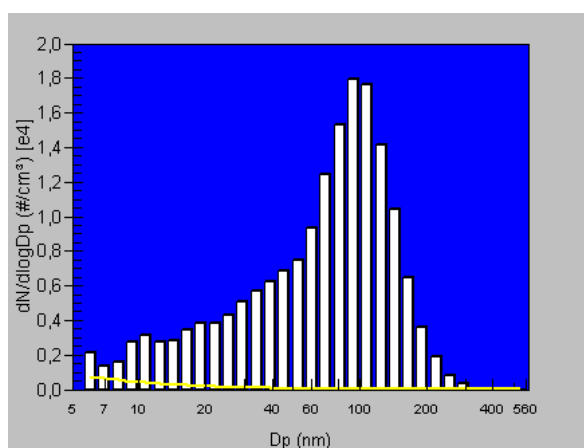
2.0 Vyhodnocení

2.1 Svářečské dýmy

Na grafech číslo 1 a 2 jsou dvě ukázky velikostní distribuce při svařování záporných desek a svařování nerezových obalů článků akumulátorů naměřené pomocí FMPS. U svařování záporných desek převažují částice okolo 65 nm a u svařování nerezových obalů článků akumulátorů převažují částice okolo 100 nm.

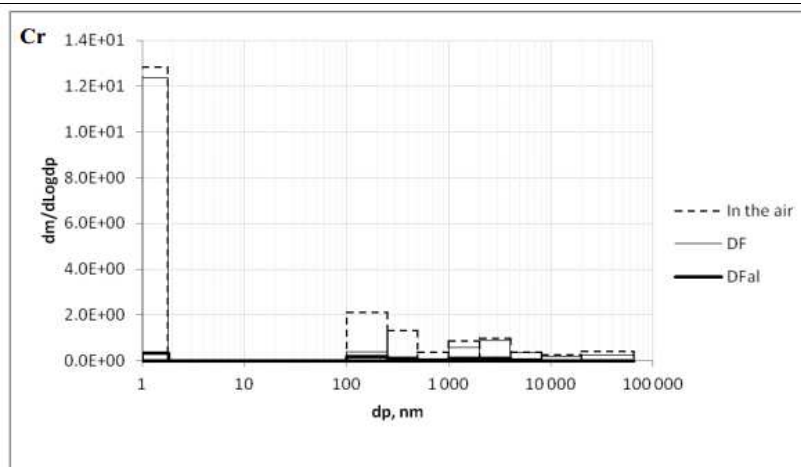


Graf 1: Velikostní distribuce při svařování záporných desek



Graf 2: Velikostní distribuce při svařování nerezových obalů článků akumulátorů

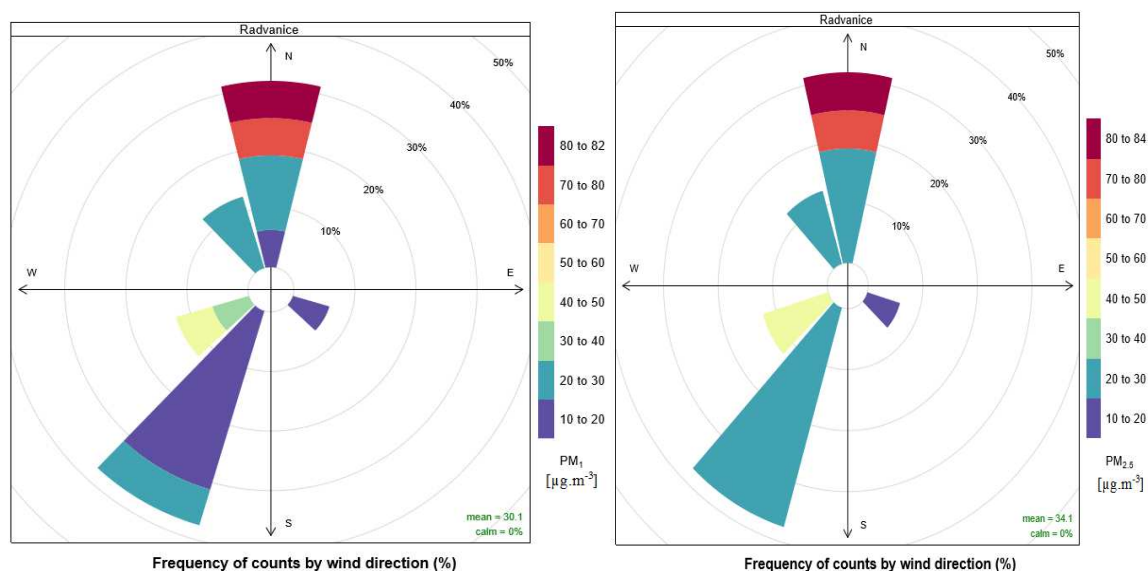
Na grafu 3 je velikostní distribuce hmotnostní koncentrace kovu (chrom) pomocí ICRP modelu pro svářečské dýmy.



Graf 3: Depozice alveolární a celkové frakce chromu podle inhalačního modelu ICRP při svařování záporných desek (Cd).

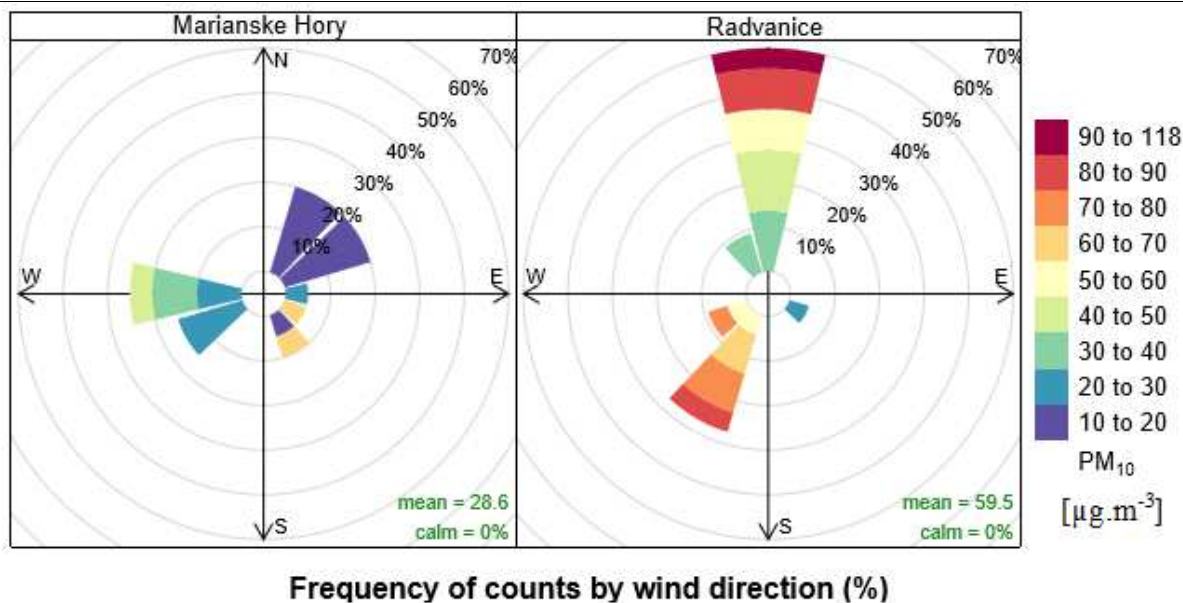
2.2 Volné ovzduší

Na grafu 4 je grafické zobrazení hmotnostní koncentrace PM_{10} a $PM_{2,5}$ v oblasti Radvanice pomocí programu R. Jak je z grafu patrné, převažující směry jsou jihozápadní a severní. Když vítr vál od severu, byly naměřeny nejvyšší koncentrace.



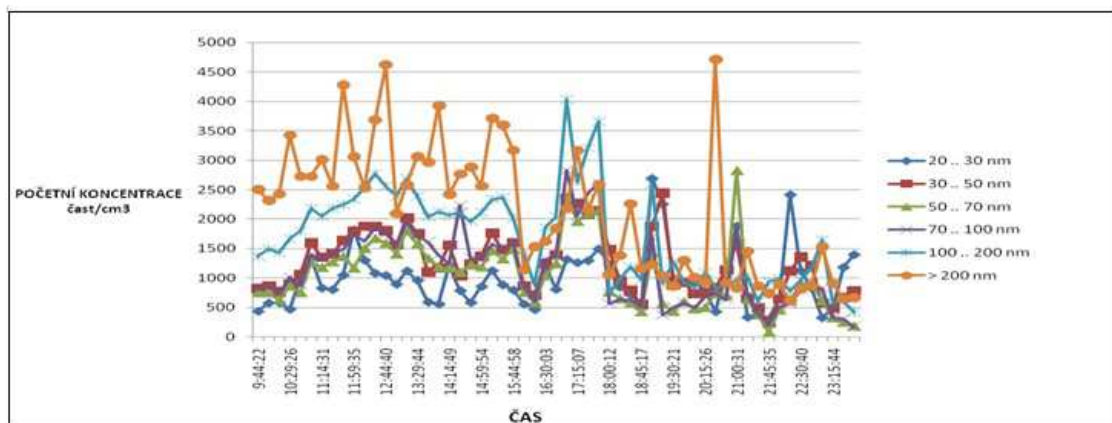
Graf 4: Grafické zobrazení hmotnostní koncentrace PM_{10} a $PM_{2,5}$ v oblasti Radvanice.

Na grafu 5 je grafické zobrazení hmotnostní koncentrace PM_{10} na lokalitách Mariánské Hory a Radvanice pomocí programu R. V Mariánských Horách převažuje směr větru západní a severovýchodní, v Radvanicích převažuje směr severní.

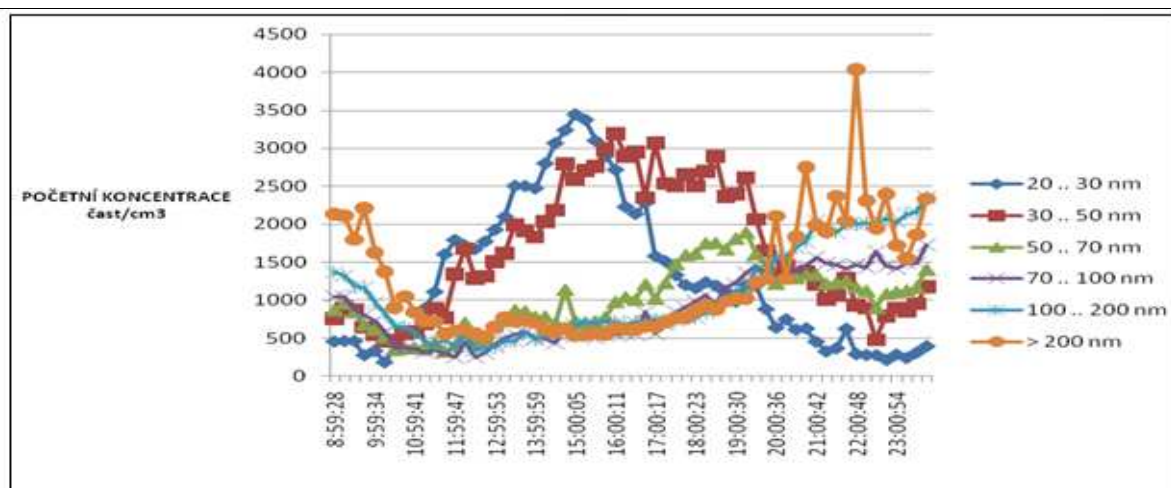


Graf 5: Grafické zobrazení hmotnostní koncentrace PM10 na dvou odlišných lokalitách.

Na grafech číslo 6 a 7 jsou dvě shodná místa, monitorovaná za dvou různých rozptylových podmínek. První graf je za mírně zhoršených rozptylových podmínek a druhý za dobrých rozptylových podmínek. Jak je patrné na grafu číslo 7 za zhoršených rozptylových podmínek po dobu měření převažují částice nad 100 nm a na druhém grafu za dobrých rozptylových podmínek převažují do 20:00 spíše částice o velikosti 20 nm – 50 nm. Po 20:00 už převažují částice větší než 100 nm.



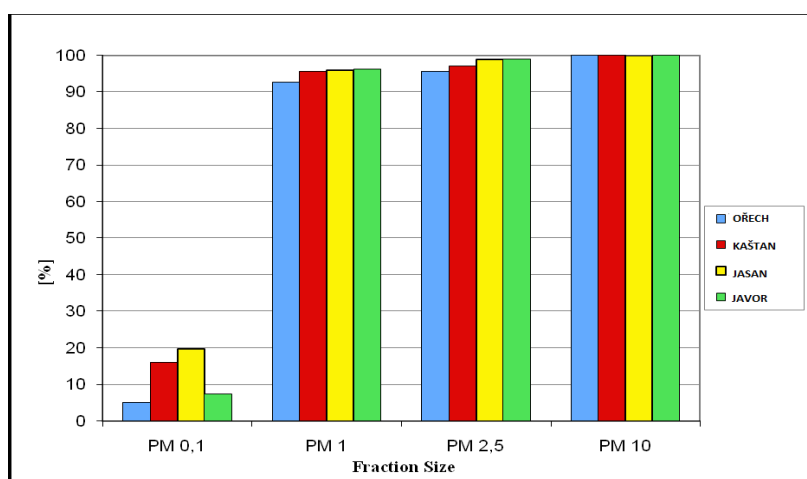
Graf 6: početní koncentrace ultrajemných částic ze dne 18. 11. 2013 v Mariánských horách pomocí UFP.



Graf 7: početní koncentrace ultrajemných částic ze dne 15. 4. 2013 v Mariánských horách pomocí UFP.

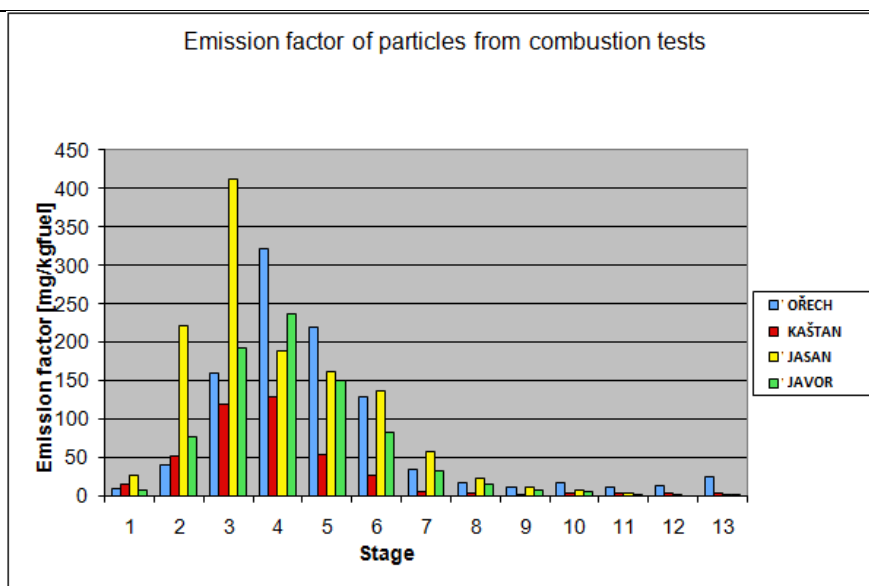
2.3 Emise z malých spalovacích zdrojů

Na grafu č. 8 je patrné ze spalovacích zkoušek bylo zjištěno, že odebrané prachové částice ze spalín jsou složeny z 95 % celkové navážky velikostní frakcí PM1 a menší, 20 % hmotnostních celkové navážky je potom tvořeno nanočásticemi.



Graf 8: Procentuální zastoupení velikostních frakcí.

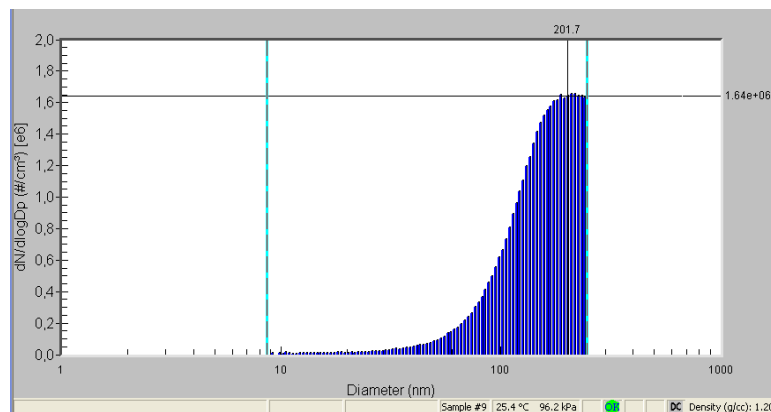
Na grafu č. 9 jsou vidět jednotlivá patra impaktoru s různými druhy briket z listí.



Graf 9: Emisní faktory (hmotnostní koncentrace) pro jednotlivá patra a druhy briket z listí.

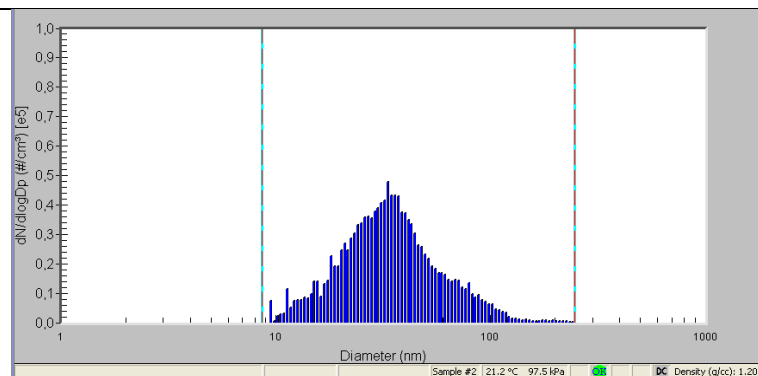
2.4 Emise z brzdových destiček

Z několika měření pomocí SMPS přístroje bylo pro ukázkou vybráno několik grafických zobrazení těchto spekter. Podmínky testu: 30 – 80 km/h, 0,03 MPa tlak brzdových destiček na kotouč.



Graf 10: Velikostní distribuce částic uvolňovaných z brzdného procesu (teplota 380-400 °C, bez ředičky, 22s odběr (14:01, 9 s)).

Na grafu číslo 10 je patrné, že při teplotě 380 – 300 °C převažují početně částice o velikosti 201,7 nm. Doba brzdného cyklu byla 9 sekund. Typ brzdových destiček byl NAO (Non asbest organic). Oproti grafu číslo 34 se početní koncentrace zdvojnásobila.



Graf 11: Velikostní distribuce částic uvolňovaných z brzdného procesu (bez ředíčkou, 8:40).

Na grafu číslo 11 je patrné, že při teplotě okolo 300 °C převažují početně částice o velikosti 33,4 nm. Doba brzdného cyklu byla 3 sekundy. Typ brzdových destiček byl Low metal. Početní koncentrace dosahovaly $5 \cdot 10^4$ částic/cm³.

Závěr

Byly navrženy strategie stanovení expozice částicím o nanorozměrech pro několik typických situací. Tyto strategie poté byly otestovány v praxi.

Z monitoringu volného ovzduší je závěrem, že různé typy zdrojů pravděpodobně přispívají ke znečištění nanočásticemi. Významným zdrojem variability v distribuci ultrajemného aerosolu je počasí, kde hlavním faktorem pro určení zdrojů nanočástic je směr proudění vzduchu. Typicky byla pozorována maxima ve třech oblastech ~10 nm, ~40 nm, ~100 nm. Tato zjištění naznačují, že existuje komplexní systém různých průmyslových zdrojů, emise lokálního vytápění a částečně i silniční dopravy v tomto regionu, které vydávají značné množství nanočástic.

Prováděné experimenty z otěru brzdových destiček ukázaly, že se do ovzduší dostávají částice menší než 100 nm. V odebraných vzorcích se prokázala přítomnost kovů Al, Cr, Cu, Fe, Zn, Pb, Mo a Co. V případě bezazbestových frikčních kompozitů (NAO) převažovaly částice o velikost 200 nm. V případě frikčních kompozitů s nízkým obsahem kovů (low metal) převažovaly částice o velikosti pod 100 nm. Ukazuje se tedy, že brzdné procesy představují zdroj kontaminace ovzduší nanočásticemi a to i takovými, které nejen svou velikostí, ale i chemickým složením představují potenciální riziko pro zdraví. Byly provedeny odběry vzorků a monitoring jemných částic, které se uvolnily při otěru brzdových destiček na dynamometru.

Z monitoringu svářečských dýmů taktéž vyplývá, že se při procesech svaření do ovzduší uvolňují částice ve velikosti pod 100 nm. Různé procesy svařování mohou produkovat různé rozdělení velikosti částic a mají různé koncentrace kovů. Distribuce různých kovů se liší u jednotlivých procesů, takže různé mechanismy přerozdělování (odpařování/kondenzace, disperze, aglomerace, oxidace...) se na průběhu svařování pravděpodobně podílejí.

V případě spalování odpadní biomasy v malých zařízeních, se na emisích z 20 % hmotnostně podílely nanočástice, tedy početně převažovaly. To také znamená, že největší podíl prachových částic je v oblasti respirabilních částic nebezpečných pro zdraví.

Pro tyto čtyři typy situací bylo navrženo několik bezpečnostních opatření.

Přínosem disertační práce pro vědní disciplínu je zpracování strategií měření nanočástic v aerosolech umožňující hodnocení expozice nebo charakterizace uvolňovaných částic o nanorozměrech v různých situacích. Dalším příspěvkem je vyhodnocení provedených

experimentálních měření, které představuje teoretický podklad pro návrh technických a organizačních opatření pro snížení emisí, imisí a koncentrací produkovaných aerosolových částic. **Přínosem disertační práce pro praxi** je podklad pro tvoření databází, které by v budoucnosti mohly přispět k tvoření legislativy. V ČR ani v EU stále neexistuje žádná platná legislativa, která by upravovala emisní a imisní limity stanovující limitní koncentrace nanočástic v pracovním a venkovním ovzduší a také nejsou popsány strategie odběru a monitoringu nanorozměrných částic.

Dalším příspěvkem pro praxi je možnost ovlivnění výroby frikčních kompozitu (brzdové destičky) ve spolupráci s Centrem nanotechnologií v Ostravě-Porubě, aby se zamezilo používání určitých materiálů, které by mohly způsobovat rizika pro lidské zdraví, ale také zátěž pro životní prostředí. Vyvinuté strategie také budou používat zaměstnanci Zdravotního ústavu.

Seznam bibliografických citací

- [1] BERNSTEIN, David M.; ROGERS, Rick; SEPULVEDA, Rosalina; KUNZENDORF, Peter; BELLMANN, Bernd; ERNST, Heinrich. Evaluation of the deposition, translocation and pathological response of brake dust with and without added chrysotile in comparison to crocidolite asbestos following short-term inhalation: Interim results. *Toxicology and Applied Pharmacology* [online]. 2014, vol. 276, issue 1, s. 28-46 [cit. 2015-02-10]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0041008X14000246>>. DOI: 10.1016/j.taap.2014.01.016.
- [2] BROUWER, D., M. BERGES, M. A. VIRJI, W. FRANSMAN, D. BELLO, L. HODSON, S. GABRIEL a E. TIELEMANS. Harmonization of Measurement Strategies for Exposure to Manufactured Nano-Objects; Report of a Workshop. *Annals of Occupational Hygiene* [online]. 2011, **56**(1): 1-9 [cit. 2015-07-27]. DOI: 10.1093/annhyg/mer099.
- [3] COX, R.L. Engineered Tribological Composites. 1st ed. Warrendale: *SAE International*, 2012. 505 p. ISBN 978-0-7680-3485-1.
- [4] DAVID, Raymond M. Measurement strategies for nanomaterials – applicability to the environment [online]. In: . Industry Consortium for Environmental Measurement of Nanomaterials (ICEMN), 2015 [cit. 2015-07-27]. Dostupné z: http://www.calnin.org/uploads/docs/Environmental_Measurement_of_Nanomaterials_-_David.pdf.
- [5] EUROPEAN COMMISSION. COMMISSION RECOMMENDATION of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial. *Official Journal of the European Union*. 2011, Brussels [online]. [cit. 2015-02-27]. Dostupný na: <http://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/policy/commission-recommendation-on-the-definition-of-nanomater-18102011_en.pdf>.
- [6] Evaluation of the deposition, translocation and pathological response of brake dust with and without added chrysotile in comparison to crocidolite asbestos following short-term inhalation: Interim results. *Toxicology and Applied Pharmacology*. 2014, vol. 276, issue 1, s. 28-46.

-
- [7] FARA, M. Toxikologicky závažné látky v emisích pm₁₀, [online]. Praha, [cit. 2012-12-19]. Projekt. ČESKÝ HYDROMETEOROLOGICKÝ ÚSTAV. Dostupné z: <http://old.chmi.cz/uoco/prj/vav_740_3_02/dp1dod.pdf>.
- [8] FILIP, P.; WEISS, Z.; RAFAJA, D. On friction layer formation in polymer matrix composite materials for brake applications, *Wear* 252, 2002, s. 189-198.
- [9] Hewett, P.: *Estimation of regional pulmonary deposition and exposure for fumes from SMAW and GMAW mild-steel and stainless-steel consumables*. American Industrial Hygiene Association Journal, 56(2): 136–142.
- [10] *Globally harmonized system of classification and labeling of chemicals (GHS) United Nations. New York.: 2010.*
- [11] HORÁK, Jiří, Michal BRANC a Helena HNILICOVÁ. Emise jemných částic prachu při spalování tuhých paliv v malých spalovacích zařízeních [online]. Brno, 2009 [cit. 2015-04-22]. Energie z biomasy. Dostupné z: <<http://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/9536-emise-prachu-z-malych-spalovacich-zarizeni-na-tuha-paliva-a-metody-jejich-stanoveni>>.
- [12] *Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection*. ICRP Publication 66. 1994, Ann. ICRP 24 (1-3).
- [13] ISO/TS 27687:2008. Nanotechnologies -- Terminology and definitions for nano-objects -- Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. místo: nakladatelství, 2008.
- [14] JENKINS, N. T. Chemistry of Airborne Particles from Metallurgical Processing, Ph.D. dissertation. Cambridge, Massachusetts Institute of Technology, 2003.
- [15] KLOUDA, Karel a Hana KUBÁTOVÁ. Možné riziko výskytu uhlíkatých nanočástic v pevných produktech hoření. Nanosloučeniny a životní prostředí. Bozpinfo [online]. 2010 [cit. 2012-03-13]. Dostupné z: <http://www.bozpinfo.cz/win/knihovnabozp/citarna/tema_tydne/nanozp10.html>.
- [16] KLOUDA, Karel, Stanislav BRDKA a Petr OTHAL. Experiences with Anthropogenic Aerosol Spread in the Environment. *Atmospheric Aerosols - Regional Characteristics - Chemistry and Physics* [online]. InTech, 2012 [cit. 2016-04-29]. DOI: 10.5772/48439. ISBN 978-953-51-0728-6. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/atmospheric-aerosols-regional-characteristics-chemistry-and-physics/experiences-with-anthropogenic-aerosol-spread-in-the-environment>.

-
- [17] KLOUDA, K., KUBÁTOVÁ, H., BERANOVÁ, E., VEČERKOVÁ, J.: Jaká nebezpečí mohou hrozit od nanomateriálů. *Spektrum*, SPBI Ostrava, ročník 10, číslo 2, 2010, ISSN 1211-6920.
- [18] KRPEC, Kamil a kol.. (2012) Měření emisí znečišťujících látek z kotlů malých výkonů. In: *TZB info* [online]. [cit. 2012-12-19]. Dostupné z: <<http://vytapani.tzb-info.cz/ochrana-ovzdusi/8200-mereni-emisi-znecistujicich-latek-z-kotlu-malych-vykonu>>.
- [19] KUKUTSCHOVÁ, J., V. ROUBÍČEK, K. MALACHOVÁ, Z. PAVLÍČKOVÁ, R. HOLUŠA, J. KUBAČKOVÁ, V. MIČKA, D. MACCRIMMON a P. FILIP. Wear mechanism in automotive brake materials, wear debris and its potential environmental impact. *Wear* [online]. 2009, 267(5-8): 807-817 [cit. 2013-12-16]. DOI: 10.1016/j.wear.2009.01.034. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004316480900163X>>.
- [20] KUKUTSCHOVÁ, Jana, Pavel MORAVEC, Vladimír TOMÁŠEK, Vlastimil MATĚJKA, Jiří SMOLÍK, Jaroslav SCHWARZ, Jana SEIDLEROVÁ, Klára ŠAFÁŘOVÁ a Peter FILIP. On airborne nano/micro-sized wear particles released from low-metallic automotive brakes. *Environmental Pollution* [online]. 2011, 159(4): 998-1006 [cit. 2013-12-16]. DOI: 10.1016/j.envpol.2010.11.036. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749110005476>>.
- [21] KUKUTSCHOVÁ, Jana, Václav ROUBÍČEK, Miroslav MAŠLÁŇ, Dalibor JANČÍK, Václav SLOVÁK, Kateřina MALACHOVÁ, Zuzana PAVLÍČKOVÁ a Peter FILIP. Wear performance and wear debris of semimetallic automotive brake materials. *Wear* [online]. 2010, 268(1-2): 86-93 [cit. 2013-12-16]. DOI: 10.1016/j.wear.2009.06.039. Dostupné z: <<http://www.fbi.vsb.cz/cs/veda-a-vyzkum/projekty/ProjektyScript/?projectDetailId=22691>>.
- [22] MARTINÍK, L.; DRASTICHOVÁ, V.; HORÁK, J.; JANKOVSKÁ, Z.; KRPECK.; KUBESA, P.; HOPAN, F.; KALIČÁKOVÁ, Z. *Spalování odpadní biomasy v malých zařízeních*. *Chemické listy*, 2014, Vol. 108, pp. 156-162. ISSN 0009-2770.
- [23] Nanočástice emitované spalovacími motory a jejich rizika. In: *Nanočástice emitované spalovacími motory a jejich rizika* [online]. 2012 [cit. 2013-09-24]. Dostupné z: <http://medetox.cz/wp-content/uploads/2012/05/GenTox-2012_Vojtisek_nanocastice-uvod.pdf>.

- [24] Nanotechnologie a nanomateriály. In: *Nanotechnologie a nanomateriály* [online]. 2009 [cit. 2013-09-24]. Dostupné z: <http://www.khsova.cz/01_aktuality/nanotechnologie.php?datum=2009-03-18>.
- [25] NOSKIEVIČ, P. Problémy nejmenší energetiky. *Moravskoslezský energetický klastr* [online]. [cit. 2014-12-19]. Dostupné z: <<http://www.msek.cz/problemy-nejmensi-energetiky/>>.
- [26] Ramachandran, G., Ostraat, M., Evans, D. E., Methner, M. M., O'Shaughnessy, P., D'Arcy, J., Geraci C. L., Stevenson, E., Maynard, A., and Rickabaugh, K. (2011). A 45 Strategy for Assessing Workplace Exposures to Nanomaterials, *J. Occup. Environ. Hyg.* 8(11), 673–685.
- [27] RIEDIKER, M.; DEVLIN,R.; GRIGGS,T.; HERBST,M.; BROMBERG,P.; WILLIAMS,R. ; CASCIO,W ; MACCRIMMON,D. ; FILIP,P. Wear mechanism in automotive brake materials, wear debris and its potential environmental impact: Reported vs expected number of cases from 1975 to 2007. *Particle and Fibre Toxicology*. 2009, vol. 1, issue 1, s. 2.
- [28] RITZ, M., BARTOŇOVÁ, L., KLIK, Z. Mise těžkých kovů a polyaromatických uhlovodíků při spalování uhlí v průmyslových a malých topeništích. In: Sborník vědeckých prací. Doklady. Seri gorno-geologi. Transactions. *Mining and geological series*. Řada hornicko-geologická [online]. [cit. 2013-12-17]. ISSN 0474-8476. Dostupné z:<<http://gse.vsb.cz/2003/XLIX-2003-1-69-82.pdf>>.
- [29] SHUPERT, Lindsay A., EBBS Stephen D., LAWRENCE John, GIBSON David J., FILIP Peter, SCOTT Paul K., GALBRAITH David A.. Dissolution of copper and iron from automotive brake pad wear debris enhances growth and accumulation by the invasive macrophyte *Salvinia molesta* Mitchell: Reported vs expected number of cases from 1975 to 2007. *Chemosphere*. 2013, vol. 92, issue 1, s. 45-51.
- [30] SCHULTE, P., GERACI, L., HODSON, L., ZUMWALDE,R., KUEMPEL, D., MURASHOV, V., MARTINEZ, K., HEIDEL, D.*Overview of Risk Management for Engineered Nanomaterials*. *Journal of Physics: Conference Series*. 2013-04-10, vol. 429, s. 012062-. DOI: 10.1088/1742-6596/429/1/012062. Dostupné z:<<http://stacks.iop.org/1742-6596/429/i=1/a=012062?key=crossref.1046383d5e1ff94bb274bf0f71bc30fb>>.

-
- [31] VAŠAK, R. *Problematika asbestu a jeho vliv na životní prostředí*. 2007, Zlín. Dostupné z: https://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/3029/va%C5%A1%C3%A1k_2007_bp.pdf?sequence=1. Bakalářské práce. Univerzita Tomáše Bati>.
- [32] WAHLSTRÖM, Jens, DEVLIN Robert B, GRIGGS, Thomas R HERBST, Margaret C BROMBERG, Philip A WILLIAMS Ronald W, CASCIO Wayne E, MACCRIMMON D. FILIP P.. Towards a cellular automaton to simulate friction, wear, and particle emission of disc brakes: Reported vs expected number of cases from 1975 to 2007. *Wear*. 2014, vol. 313, 1-2, s. 75-82.

Seznam vlastních prací

Příspěvky- zařazené do Scopusu

[1] MARTINÍK, Lubomír, Vendula DRASTICHOVÁ, Jiří HORÁK, Zuzana JANKOVSKÁ, Kamil KRPEC, Petr KUBESA, František HOPAN, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Spalování odpadní biomasy v malých zařízeních*. Chemické listy, 2014, Vol. 108, pp. 156-162. ISSN 0009-2770.

[2] KALIČÁKOVÁ, Zdeňka, Vladimír MIČKA, LACH, Karel, Pavel DANIHELKA. *Urban Air Pollution by Nanoparticles in Ostrava Region: Treaties and international agreements registered or filed and recorded with the Secretariat of the United Nations*. Journal of Physics: Conference Series. 2013-04-10, vol. 429, s. 012005-. DOI: 10.1088/1742-6596/429/1/012005.

[3] SKŘÍNSKÁ, M., HORÁK J., DANIHELKA P., KRPEC K., HOPAN F., KALIČÁKOVÁ Z., KUBESA P., MARTINÍK L., DRASTICHOVÁ V., SKŘÍNSKÝ J., KOLONIČNÝ J, OCHODEK T., JANDAČKA J. *Aerosols and the methods of determining the characteristics of nanoparticles*. American AIP Conference Proceedings, 2014, roč. 1680, s. 211-218. DOI: 10.1063/1.4892737.

[3] LACH, K., R. MUIR, P. DANIHELKA, V. MIČKA a Z. KALIČÁKOVÁ. *Occurrence and distribution of metals in the outdoor air in Ostrava's agglomeration*. In: Environmental Impact II

Příspěvek – konference:

[4] SENČÍK, Jan; SKŘÍNSKÁ, Mária; SKŘÍNSKÝ, Jan; KOLÍNSKÁ, Ivana; KALIČÁKOVÁ, Zdeňka. *Úvod pro měření aerosolů při vybraných činnostech ve stavebnictví*. In CHISA 2013. Srní: Česká společnost chemického inženýrství, 2013. s. 131. ISBN 978-80-02-02500-9.

[5] MIČKA, Vladimír, Jarmila MINKSOVÁ, Karel LACH, Eduard JEŽO, KALIČÁKOVÁ Zdeňka. *Výsledky měření NANO/UFP pro zpřesnění expozice poletavým aerosolům v pracovním ovzduší kovoobráběcí dílny jako podklad šetření NzP Genetická toxikologie a prevence rakoviny: 37. pracovní dny České a slovenské společnosti pro*

mutagenezi zevním prostředím při Československé biologické společnosti, 2014, Brno. ISBN 978-80-7013-568-6.

[6] DANIHELKA, Pavel, Vladimír MIČKA, Karel LACH, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Welding fumes containing cadmium, chromium and nickel and work place exposure paradigm paradox*. In NANOTOX 2014, 2014, Turecko.

[7] MIČKA, Vladimír, Karel LACH, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Srovnání obsahu kadmia a niklu na základě frakční fyzikálně - chemické analýzy svářečských dýmů v pracovním ovzduší*, In Výroční konference české aerosolové společnosti, 2013, Nový Smokovec. ISBN 978-80-86186-52-8.

[8] KALIČÁKOVÁ, Zdeňka, Pavel DANIHELKA, Vladimír MIČKA, Karel LACH. *Measurements and characterization of nanoparticles in ambient air*. In konference Environmental effect of nanoparticles and nanomaterials, 2013, Aix-en-Provence, France.

[9] LACH, Karel, Robert MUIR, Pavel DANIHELKA, Vladimír MIČKA, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Occurrence and distribution of metals in outdoor air Ostrava's agglomeration*. In Pollution 2013, 2013, Italy.

[10] KALIČÁKOVÁ, Zdeňka, Pavel DANIHELKA, Vladimír MIČKA, Karel LACH. *Urban air pollution of Ostrava region by nanoparticles*. In 2nd QNano Integrating Conference, 2013, Praha, Česká republika.

[11] SKŘÍNSKÁ, Mária, Jiří HORÁK, Pavel DANIHELKA, Kamil KRPEC, František HOPAN, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Petr KUBESA, Vendula DRASTICHOVÁ, Jan KOLONIČNÝ, Tadeáš OCHODEK, Jozef JANDAČKA. *Aerosols and the Methods of Determining the Characteristics of Nanoparticles The Application of Experimental and Numerical Methods in Fluid Mechanics and Energy 2014 : XIX. International Scientific Conference*, 2014, Nízke Tatry, Slovakia.

-
- [12] KALIČÁKOVÁ, Zdeňka, Pavel DANIHELKA, Jana KUKUTSCHOVÁ. *Charakterizace emisí ultrajemných částic z brzdných procesů na dynamometru*. In Genetická toxikologie a prevence rakoviny. Brno, 2014, s 107-108. ISBN 978-80- 7013-568-6.
- [13] MIČKA, Vladimír, Karel LACH, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Eduard JEŽO. *Monitorovací a vzorkovací techniky NANO/UFP pro zpřesnění expozice poletavým aerosolům v pracovním ovzduší*. In Mezinárodní konference Slezské dny preventivní medicíny 2014, 2014, Karviná.
- [14] MIČKA, Vladimír, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Karel LACH. *Komparativní hodnocení rizik z kontaminace pracovního prostředí částicemi svářečských dýmů na základě frakční fyzikálně – chemické analýzy ultrajemných a nanorozměrných poletavých částic svářečských dýmů*. In 10. Konference SETKÁNÍ V ČISTÉM OVZDUŠÍ zaměřená na nové trendy v oblasti monitoringu životního prostředí, 2014, Nové Město na Moravě.
- [15] MIČKA Vladimír, Jarmila MINSKOVÁ, Karel LACH, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, EDUARD Ježo. *Využití měření NANO/UFP pro zpřesnění expozice poletavým aerosolům v pracovním ovzduší kovoobráběcí dílny jako podklad šetření NzP*. In Bezpečnost a ochrana zdraví při práci, 2014, Ostrava.
- [16] MIČKA Vladimír, Jarmila MINSKOVÁ, Karel LACH, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Využití měření NANO/UFP v pracovním ovzduší při šetření NzP*. In Znečištění ovzduší a zdraví, 2014, Špičák.
- [17] MIČKA Vladimír, Karel LACH, EDUARD Ježo, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Monitorovací a vzorkovací techniky NANO/UFP pro zpřesnění expozice poletavým aerosolům v pracovním ovzduší*. In Pachnerovy dny HP a PL, 2014, Karlova Studánka.
- [18] KALIČÁKOVÁ, Zdeňka, Pavel DANIHELKA, Jana KUKUTSCHOVÁ, Vladimír MIČKA, Šárka BERNATÍKOVÁ, Vendula DRASTICHOVÁ, Miroslav VACULÍK. *Uvolňování ultrajemných částic při brzdných procesech za kontrolovaných laboratorních podmínek*. In Doprava, zdraví a životní prostředí VI., 2014, Brno, ISBN 978-80-86502-85-4.

-
- [19] KALIČÁKOVÁ, Zdeňka, Pavel DANIHELKA, Jana KUKUTSCHOVÁ, Miroslav VACULÍK. *Simulace emisí nanočástic z brzdných procesů na dynamometru*. In 11. Setkání v čistém ovzduší, 2014, Zaječí.
- [20] MIČKA Vladimír, Šárka BERNATÍKOVÁ, Hana TOMÁŠKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Eduard JEŽO, Karel LACH. *Comparison of lung deposited surface area of submicron particles in working air and the environment*. In Sborník XV. výroční konference České aerosolové společnosti, 2014, Valtice, ISBN 978-80-86186-64-1.
- [21] MIČKA, Vladimír, Šárka BERNATÍKOVÁ, Lucie SIKOROVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Karel LACH, EDUARD Ježo, Pavel DANIHELKA. *Lessons learned from measurements of incidental nanoparticles at workplaces in the Czech Republic*. In International Congress on Safety of Engineered Nanoparticles and Nanotechnologies, 2015, Helsinki.
- [22] MIČKA, Vladimír, Mirka INDRUCHOVÁ, Eduard JEŽO, Karel LACH, Šárka BERNATÍKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Inhalační expozice aerosolům různých technologií - opracování kompozitů, svařování, pálení. Metrika, dávka, hodnocení*. In Mezinárodní konference XV. Slezské dny preventivní medicíny, 2015, Lázně Darkov.
- [23] MIČKA, Vladimír, Mirka INDRUCHOVÁ, Eduard JEŽO, Karel LACH, Šárka BERNATÍKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Inhalační expozice aerosolům různých technologií - opracování kompozitů, svařování, pálení. Metrika, dávka, hodnocení*. In PACHNEROVY DNY HYGIENY PRÁCE A PRACOVNÍHO LÉKAŘSTVÍ, 2015, Karlova Studánka.
- [24] KALIČÁKOVÁ, Zdeňka, Vendula DRASTICHOVÁ, Vladimír MIČKA, Šárka BERNATÍKOVÁ, Jana KUKUTSCHOVÁ, Miroslav VACULÍK. *Uvolňování ultrajemných částic při brzdných procesech za kontrolovaných laboratorních podmínek*. In XV. ročník konference Bezpečnost a ochrana zdraví při práci Occupational Safety and Health 2015, 2015, Rožnov pod Radhoštěm.
- [25] KALIČÁKOVÁ, Zdeňka, Vendula DRASTICHOVÁ, Vladimír MIČKA, Kamil KRPEC. *Simulation of Emissions of Nanoparticles from Braking Processes on a*

[26] MIČKA, Vladimír, Ondra ZAVILA, Šárka BERNATÍKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ, Eduard JEŽO, Karel LACH. *Optimizing the estimation of the aerosol pollution trends in industrial plants using modern experimental and computational methods*. XVI. výroční konference České aerosolové společnosti, 22. -23. října 2015, Želiv.

[27] MIČKA, Vladimír, EDUARD Ježo, Karel LACH, Šárka BERNATÍKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Occupational exposure to airborne ultrafine particles in various industrial workplaces*. Sborník vědeckých prací VŠB - TUO, Řada bezpečnostní inženýrství, 1,10,1-7, 2015, Ostrava.

Čeká na zařazení do Scopusu

[28] ZAVILA, Ondra, Vladimír MIČKA, Šárka BERNATÍKOVÁ, Zdeňka KALIČÁKOVÁ. *Logické návaznosti u ventilačních systémů průmyslových hal ve vazbě na problém šíření mikročástic niklu*. Acta Mechanica Slovaca 2016, 1x manuscripts; doi: 10.2478/v10147-013-0000-0, ISSN 1335-2393.

Poloprovoz

[29] KALIČÁKOVÁ, Zdeňka (40 %), Jana, SUCHÁNKOVÁ, DANIHELKA, Pavel.: *Mobilní regenerační jednotka pro membránová dekontaminační zařízení tvořena svazky polymerních dutých vláken, která slouží k odstraňování těkavých organických látek z vody*.

ÚČAST NA PROJEKTECH

- ♦ Odpovědný spoluřešitel projektu SGS Studentská grantová soutěž SP2013/199 - Emise nanočástic z malých spalovacích zařízení s ohledem na distribuci škodlivin. Doba trvání projektu: březen – prosinec 2013.
- ♦ Odpovědný řešitel projektu SGS Studentská grantová soutěž SP2013/158 - Komparativní hodnocení rizik z kontaminace pracovního prostředí částicemi svářečských dýmů na základě frakční fyzikálně – chemické analýzy ultrajemných a

nanorozměrných poletavých částic svářečských dýmů. Doba trvání projektu: březen – prosinec 2013.

- ◆ Odpovědný řešitel projektu SGS Studentská grantová soutěž SP2013/198 - Kontaminace nanočástic v ovzduší Ostravska a porovnání s PM10 a PM2,5 s ohledem na rizika pro zdraví v závislosti na meteorologických podmínkách. Doba trvání projektu: březen – prosinec 2013.
- ◆ Odpovědný řešitel projektu SGS Studentská grantová soutěž SP2014/205 - Simulace emisí z brzdných procesů na dynamometru a ohledem na distribuci škodlivin. Doba trvání projektu: březen 2014 – prosinec 2014.
- ◆ Spoluřešitel projektu SGS Studentská grantová soutěž SP2014/125- Měrné emise znečišťujících látek a provozní vlastnosti malých spalovacích zdrojů. Doba trvání projektu: březen 2014 – prosinec 2014.
- ◆ Odpovědný řešitel projektu SGS Studentská grantová soutěž SP2015/169- Srovnání odhadu profesionální expozice částicím aerosolu s výrazně toxickým a karcinogenním efektem pomocí empirického, fyzikálně – chemického modelu a experimentu v rámci managementu zdravotních rizik na pracovišti. Doba trvání projektu: březen 2015 – prosinec 2015.
- ◆ Využití membrán s nano-póry pro snižování zdravotních rizik VOC z malých vodních zdrojů (2011-2013, TA0/TA). Účast na řešení projektu: doba trvání projektu: 2012 - 2013.
- ◆ Expozice nanomateriálům, hodnocení a management zdravotních rizik v souvislosti s QSAR/QNTR (NANOEXPO) – id. kód projektu: LD14041 (MŠMT). Účast na řešení projektu: doba trvání projektu: duben 2014 – dosud. Fakulta Bezpečnostního inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava
- ◆ Inovace pro efektivitu a životní prostředí (INEF) – id. kód projektu: CZ.1.05/2.1.00/01.0036 (MŠMT). Účast na řešení projektu: doba trvání projektu: červenec 2012 – březen 2014.